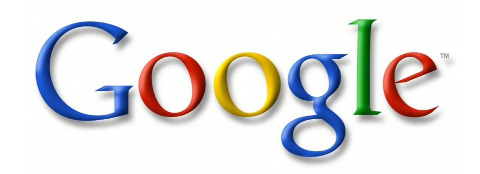
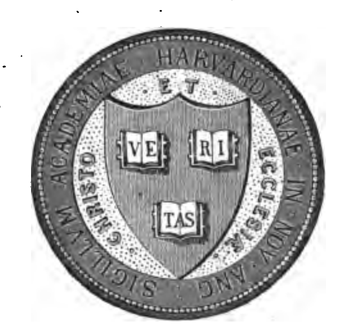
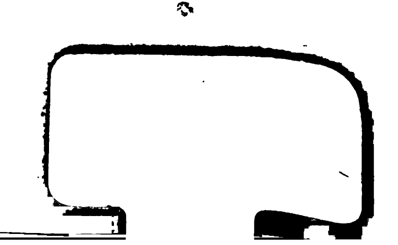



VE
RI
TAS



DIE ENTWICKLUNG

DER

STEREOCHEMIE.

THEORETISCHE UND EXPERIMENTELLE STUDIEN

VON

DR. K. AUWERS.

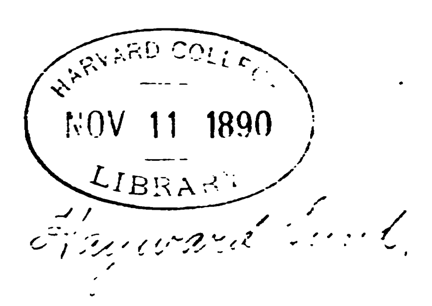
HABILITATIONSSCHRIFT.



HEIDELBERG.

CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.

1890.


HARVARD COLLEGE
NOV 11 1890
LIBRARY

Inhalts-Verzeichniß.



I. Die bisherige Entwicklung der Stereochemie.

Das Bestreben, zu bestimmten Vorstellungen über die räumliche Lagerung der Atome, zumal in den Molecülen der Kohlenstoffverbindungen, zu gelangen, hat sich erst in jüngster Zeit unter den Chemikern geltend gemacht. Wohl bestand bereits die Aufgabe der Structurlehre, wie sie von *Kekulé* und anderen hervorragenden Forschern ausgebildet worden war, darin, die Anordnung der Atome in den Molecülen der chemischen Verbindungen zu ermitteln, aber man begnügte sich damit, die Reihenfolge festzustellen, in welcher die einzelnen Atome eines Molecüls mit einander verbunden waren. Das Formelbild einer organischen Verbindung sollte nur die näheren Beziehungen, welche zwischen den einzelnen Atomen bestanden, versinnlichen, nicht aber ein Ausdruck für die Lagerung der Atome zu einander im Raume sein. Man vermied es sogar im allgemeinen absichtlich, diese letztere Frage, als jenseits der Grenzen unserer Erkenntniß liegend, zu berühren. Mit Recht, denn die Structurlehre gestattete, nahezu alle beobachteten Isomerien in befriedigender Weise zu erklären, und es lag somit keine zwingende Veranlassung vor, das Gebiet räumlicher Vorstellungen zu betreten.

Allerdings kannte man bereits zur Zeit, als die Structurlehre sich zu entwickeln begann, einige Isomeriefälle, und zwar bei verhältnißmäßig einfach zusammengesetzten Körpern, welche jene Theorie unaufgeklärt ließ; allein die Zahl dieser Fälle war verschwindend gegenüber der Unzahl von Thatsachen, welche immer aufs neue die Trefflichkeit der Structurlehre bewiesen, und so ließ man denn diese Ausnahmen zunächst auf sich beruhen.

Im Laufe der Jahre nahm indessen die Zahl dieser abnormen Isomerien stetig zu. Freilich blieb ihre Schaar, verhältnißmäßig genommen,

klein, aber sie wuchs doch immerhin so stattlich heran, daß diese Fälle nicht länger einfach bei Seite geschoben werden konnten. Erhöhte Bedeutung gewannen diese Beobachtungen durch die Erkenntniß, daß es sich hier nicht um beliebige, ganz verschiedenartige Körper handelte, sondern daß den betreffenden Verbindungen gewisse Besonderheiten in der Constitution eigenthümlich waren, auf Grund deren man sie zu großen Gruppen zusammenfassen konnte.

Also nicht vereinzelte Erscheinungen, sondern ganze Erscheinungsformen vermochte die Structurlehre in ihrer ursprünglichen Form nicht zu erklären. Dieser Umstand war schwerwiegend genug, um das Streben nach einer Erweiterung der *Kekulé*'schen Theorie gerechtfertigt erscheinen zu lassen, und so schritt man zur Aufstellung von Hypothesen über die räumliche Lagerung der Atome im Molecül, um mit Hülfe derselben jene räthselhaften Thatsachen verständlich zu machen.

Es war *J. Wislicenus*, von dem im Jahre 1873 der erste erfolgreiche Anstoß zur Einführung räumlicher Vorstellungen in die Chemie ausging[1]).

Bei seinen Arbeiten über die Paramilchsäure gelangte *Wislicenus* zu der Ueberzeugung, daß diese Säure die gleiche Structur besitze wie die gewöhnliche Gährungsmilchsäure. Da dennoch beide Substanzen unzweifelhaft verschieden von einander waren, zog *Wislicenus* aus seinen Untersuchungen den Schluß:

«Die Thatsachen zwingen dazu, die Verschiedenheit isomerer Molecüle von gleicher Structurformel durch verschiedene Lagerung der Atome im Raume zu erklären.» [2])

Dieser Ausspruch war für den holländischen Chemiker *van 't Hoff* nach dessen eigener Aussage die Veranlassung, der Frage nach der räumlichen Configuration organischer Molecüle näher zu treten. Mit demselben Problem beschäftigte sich gleichzeitig und unabhängig *Le Bel*, und fast zur selben Zeit veröffentlichten beide Forscher[3]) das in den meisten Stücken übereinstimmende Ergebniß ihrer Speculationen.

---

[1]) Ueber *Pasteur*'s Antheil vgl. S. 4.

[2]) «Dix années».... S. 24. Vgl. Ann. Chem. Pharm. 166, 3 ff.; 167, 302 ff.

[3]) *van 't Hoff*, in einer holländischen Broschüre, September 1874; *Le Bel* in den Bull. de la Soc. Chim. de Paris, November 1874. — [2] 22, 337. — Im Mai 1875 veröffentlichte *van 't Hoff* seine bekannte Broschüre: „La chimie dans l'espace", welche zumal in der deutschen Bearbeitung von *Herrmann*: „Die Lage-

Die Betrachtungen von *van 't Hoff* und *Le Bel* hatten denselben Ausgangspunkt.

Stellte man die zu jener Zeit beobachteten abnormen Isomeriefälle zusammen, so ergab sich, daß in den weitaus meisten Fällen sich die betreffenden isomeren Körper vornehmlich durch eine auffallende physikalische Eigenthümlichkeit auszeichneten. Es war dies die Fähigkeit, im flüssigen Zustand, d. h. geschmolzen oder in Lösung, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen[1]). Man hatte Verbindungen vor sich von gleicher Structur, von welchen die eine optisch activ, die andere inactiv war, oder von denen die eine die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts drehte, die andere nach links, während eine dritte sich optisch indifferent verhielt.

Da sich diese Substanzen in chemischer Beziehung gleich verhielten, und ihre Verschiedenheit sich außer in jener optischen Eigenschaft meist nur in der verschiedenen Löslichkeit und dem verschiedenen Krystallwassergehalt einzelner Derivate aussprach, so hatte man vor *van 't Hoff* und *Le Bel* die Existenz derartiger isomerer Verbindungen als bedeutungslos für die Structurlehre hinzustellen versucht, indem man in diesen Fällen von «physikalischer Isomerie» sprach. Man wollte mit diesem Ausdruck andeuten, daß die Verschiedenheit dieser Körper mit dem Bau ihrer Molecüle nichts zu schaffen habe.

Das Unzulässige dieser Annahme war indessen offenbar. Dieselbe war berechtigt bei solchen Substanzen, welche nur im krystallisirten Zustande optische Activität besitzen, geschmolzen oder in Lösung jedoch ohne Einfluß auf den polarisirten Lichtstrahl sind. Bei diesen Substanzen wird die Activität offenbar durch die besondere Lagerungsart der einzelnen Molecüle zu einander hervorgerufen, während das Molecül der Verbindung an sich optisch inactiv ist. Dieser Klasse activer Substanzen gehören sämmtliche optisch wirksamen anorganischen Körper an; aber nur wenige organische Substanzen, wie z. B. das Benzil, zeigen das gleiche Verhalten.

---

rung der Atome im Raume" (1877) weitere Verbreitung erlangte. Als zweite Auflage der „Chimie dans l'espace" ließ *van 't Hoff* im Jahre 1887 eine Broschüre unter dem Titel: „Dix années dans l'histoire d'une théorie" erscheinen.

[1]) Bezüglich der Einzelheiten der folgenden Ausführungen vgl. *Landolt*, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen, S. 15 ff.

Fast alle optisch activen, organischen Körper lassen vielmehr diese ihre Eigenschaft gerade erst in ihren Lösungen erkennen. Nun konnte man allerdings vor 10 Jahren noch zur Noth die Annahme machen, daß auch in Lösung mehrere Molecüle der gelösten Substanz vereint bleiben, und darauf hin die optische Activität dieser Verbindungen in gleicher Weise wie die der anorganischen Substanzen erklären. Immerhin war diese Hypothese schon zu jener Zeit gezwungen; heute darf dieselbe jedoch auf Grund der Kenntnisse, die wir inzwischen über das Wesen der Lösungen, namentlich durch die Arbeiten von *van 't Hoff*, *Raoult* und *Arrhenius*, gewonnen haben, als gänzlich unhaltbar bezeichnet werden.

Indessen lagen auch schon zu jener Zeit Beobachtungen vor, welche mit unwiderleglicher Bestimmtheit zum mindesten für einzelne organische Substanzen bewiesen, daß die Ursache ihrer optischen Activität in dem Bau ihrer Einzelmolecüle gesucht werden müsse. Schon im Jahre 1817 hatte nämlich *Biot*[1]) experimentell festgestellt, daß das Terpentinöl auch in Dampfform die Ebene des polarisirten Lichtstrahls zu drehen vermag. Genauere Versuche von *Gernez*[2]) im Jahre 1864 bestätigten diese Thatsache und erwiesen das Gleiche auch für den dampfförmigen Kampher. Was aber für diese beiden Substanzen mit Sicherheit nachgewiesen war, daß nämlich ihre Einzelmolecüle optisch activ sind, mußte man consequenter Weise auch für die anderen activen Substanzen, die man nur in Lösungen untersuchen konnte, annehmen.

In der That hatte bereits einige Jahre vor den Versuchen von *Gernez* *Pasteur*[3]) die Behauptung aufgestellt, daß die Verschiedenheit der Rechts- und Linksweinsäure, sowie ihr Drehungsvermögen auf einer entgegengesetzten, unsymmetrischen Anordnung, und zwar räumlichen Anordnung der Atome ihrer Molecüle beruhen müsse:

„Les atomes de l'acide (tartrique) droit sont-ils groupés suivant les spires d'un hélice dextrorsum, ou placés aux sommets d'un tetraèdre irrégulier, ou disposés suivant tel ou tel assemblage dissymétrique déterminé? Nous ne saurions répondre à ces questions. Mais ce qui ne peut être l'objet d'un doute, c'est qu'il y a groupement des atomes suivant

---

[1]) Mém. de l'Acad. II., 114.

[2]) Ann. scient. de l'École norm. sup. I, 1.

[3]) Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels. Leçons de chimie professées en 1860. Paris, 1861, pg. 25.

un ordre dissymétrique à image non-superposable. Ce qui n'est pas moins certain, c'est que les atomes de l'acide gauche réalisent précisément le groupement dissymétrique inverse de celui-ci."

Dieser Gedanke *Pasteur's* blieb indessen von den Chemikern unbeachtet, bis *van 't Hoff* und *Le Bel* mit ihren Anschauungen hervortraten.

Eine aufmerksame Vergleichung der mit Sicherheit bekannten Structurformeln optisch activer organischer Substanzen führte die genannten Forscher zu der Erkenntniß, daß dieselben alle eine gemeinsame Eigenthümlichkeit besitzen. Eine jede derselben enthält nämlich zum mindesten ein Kohlenstoffatom, dessen vier Valenzen durch vier verschiedene Atome oder Atomgruppen gesättigt sind. *van 't Hoff* und *Le Bel* vermutheten, daß die Anwesenheit solcher, von *van 't Hoff* „asymmetrisch" genannter, Kohlenstoffatome der Grund der optischen Activität der betreffenden Substanzen sei. Von dieser Ansicht ausgehend gelang es ihnen unter Zuhülfenahme gewisser Vorstellungen über die Wirkungsweise der chemischen Affinität eines Kohlenstoffatoms eine Theorie zu entwickeln, welche nicht nur für die Thatsache der optischen Activität bestimmter organischer Substanzen eine allgemeine Erklärung bot, sondern auch das Verständniß für die weit überwiegende Mehrzahl der bis dahin unerklärlichen Isomeriefälle erschloß.

Welche Voraussetzungen liegen nun der Theorie von *van 't Hoff* und *Le Bel* zu Grunde?

Daß der Kohlenstoff ein vierwerthiges Element ist, und daß seine vier Valenzen unter einander gleich sind, diese beiden Annahmen bilden bekanntlich das Fundament der gesammten Lehre von der Structur organischer Verbindungen und konnten von *van 't Hoff* und *Le Bel* als nahezu allgemein anerkannt übernommen werden. Drittens mußte vorausgesetzt werden, daß die mit den vier Kohlenstoffvalenzen verbundenen Atome und Gruppen nicht willkürlich ihre Plätze wechseln können. Allerdings bewegen sich gemäß unseren Vorstellungen die Atome eines Molecüls in demselben, aber man darf annehmen, daß diese Bewegungen periodischer Natur sind, und um eine bestimmte Gleichgewichtslage ausgeführt werden. Dies zugegeben, kann man sich die Atome eines Molecüls in ihren Mittellagen an bestimmten Stellen des Raumes ruhend vorstellen und darf von ihrer gegenseitigen Lage sprechen. Diese dritte Annahme

ist zwar weder von *van 't Hoff,* noch von *Le Bel,* sondern erst später von *A. v. Baeyer* in dieser Weise ausdrücklich formulirt worden, sie wird jedoch stillschweigend auch von den erstgenannten Forschern bei ihren Ausführungen vorausgesetzt.

Le Bel und *van 't Hoff* zeigten nun, daß man unter den angeführten Voraussetzungen durch die Thatsachen selbst zu einer räumlichen Vorstellung über die Lagerung der Atome im Molecül genöthigt wird.[1])

Denkt man sich nämlich die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms und die damit verbundenen Atome oder Gruppen in einer Ebene befindlich, und bezeichnet man mit a, b, c, d einwerthige Atome oder Radicale, so sieht man leicht ein, daß zwar Körper von der Formel $C(a_4)$ und $C(a_3b)$ nur in e i n e r Form existiren können, daß aber Verbindungen von der Form $C(a_2b_2)$ und $C(a_2bc)$ in z w e i isomeren Modificationen bestehen sollten, während von Körpern des Typus C(abcd) sogar drei Isomere denkbar sind.[2])

Diese zahlreichen Isomerien existiren jedoch in Wirklichkeit nicht, und dieselben k ö n n e n auch der Theorie nach n i c h t existiren, sobald man sich die Atome der verschiedenen Verbindungen nicht in einer Ebene, sondern gleichförmig im Raum angeordnet vorstellt. Denkt man sich mit *van 't Hoff* das Kohlenstoffatom in dem Mittelpunkt eines regulären Tetraëders, seine vier Valenzen aber nach den Ecken dieses Tetraëders gerichtet, und construirt man unter dieser Voraussetzung die räumlichen Formeln jener oben erwähnten Verbindungstypen, so erkennt man, daß jetzt eine Isomerie einzig und allein für Körper von der Form C(abcd) möglich ist, also für Körper mit einem „asymmetrischen“ Kohlenstoffatom. Die beiden Formeln

```
a b c          c b a
 \|/            \|/
  C      und     C
  |              |
  d              d
```

stellen nämlich räumliche Gebilde dar, welche sich zu einander verhalten, wie Gegenstand und Spiegelbild, also nicht zur Deckung gebracht werden können. Verbindungen, die diesen Formeln entsprechen, werden daher nicht

---

[1]) Da die Entwickelung der Theorie in den verschiedenen Schriften *van 't Hoff*'s ausführlicher und anschaulicher ist als in den Arbeiten *Le Bel*'s, so wird im Folgenden hauptsächlich auf die *van 't Hoff*'schen Ausführungen Bezug genommen werden.

[2]) Vgl. La chimie d. l'esp. . . S. 6; *van 't Hoff-Herrmann.* S. 3.

identisch, sondern isomer sein, wie es thatsächlich der Fall ist. Theorie und Erfahrung befinden sich somit in Uebereinstimmung.

Wenn bemerkt wurde, daß die Valenzen des Kohlenstoffatoms nach den vier Ecken eines regulären Tetraëders gerichtet sind, so ist damit noch nicht gesagt, daß die mit dem Kohlenstoff verbundenen Atome sich stets in diesen Ecken befinden müssen. Es wird dies vielmehr nur dann der Fall sein, wie *van 't Hoff*[1]) hervorhebt, wenn jene vier Atome oder Gruppen unter einander gleich sind. Im anderen Falle werden die ungleichartigen Atome mit ungleicher Stärke von dem Kohlenstoffatom angezogen werden, sich also in verschiedener Entfernung von demselben befinden. Außerdem kann die Lage der Atome noch bis zu einem gewissen Grade beeinflußt werden durch die Einwirkung, welche auch die nicht direct mit einander verbundenen Atome des Molecüls sehr wahrscheinlich auf einander ausüben. Daraus ergiebt sich, daß im allgemeinen in substituirten Methanen die vier Substituenten sich nach den *van 't Hoff*'schen Anschauungen in den Ecken eines irregulären Tetraëders befinden werden. Speciell die Configuration von Verbindungen des Typus C(abcd) wird einem irregulären Tetraëder ohne jegliche Symmetrieebene entsprechen.

Für die hier zu besprechenden Probleme ist jedoch die Frage, ob die tetraëdrischen Gebilde in den einzelnen Fällen reguläre oder irreguläre Form besitzen, von untergeordneter Bedeutung, so daß sie im Folgenden unberücksichtigt bleiben darf. —

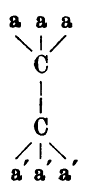
So lange es sich um die Betrachtung nur eines tetraëdrischen Systems handelte, genügten die oben aufgeführten Annahmen und Voraussetzungen. Sobald man sich jedoch darüber klar zu werden suchte, in welcher Weise zwei oder mehrere dieser tetraëdrischen Gebilde mit einander verbunden sein können, und zu welchen Consequenzen in diesen Fällen die Einführung der erwähnten räumlichen Vorstellungen leitet, sah man sich genöthigt, weitere Hypothesen aufzustellen.

Sind für das Aethan und seine durch Eintritt einwerthiger Atome und Radicale entstandenen Substitutionsproducte, solange dieselben keine asymmetrischen Kohlenstoffatome enthalten, structurgleiche, räumlich verschiedene Configurationen denkbar oder nicht? Diese Frage mußte in erster Linie beantwortet werden.

---

1) Dix années ... S. 27; *van 't Hoff-Herrmann*, S. 16 ff.

Nun ist es ohne weiteres klar, daß ein Körper von dem Typus



in unendlich vielen, räumlich verschiedenen Modificationen existiren kann, sobald man annimmt, daß alle Configurationen dauernd existenzfähig sind, welche nach einander dadurch entstehen, daß man das eine Tetraëder um die Axe C——C allmählich um 360° dreht, während das andere Tetraëder fest steht, oder sich in umgekehrter Richtung bewegt. Dem widerspricht die Erfahrung, denn nichts deutet auf das Bestehen dieser zahllosen Isomeren hin.

Um die Theorie mit der Erfahrung in Einklang zu bringen, hatte man die Wahl zwischen zwei verschiedenen Annahmen. Es ist schon bemerkt worden, daß man sich die Atome eines Molecüls nicht im Zustande der Ruhe, sondern in Bewegung, und zwar regelmäßiger, periodischer Bewegung, zu denken hat. Eine derartige Bewegung einfachster Art findet statt, wenn in dem System (a_3) C — C (a'_3) die beiden Einzelsysteme um die Axe C — C dauernd in entgegengesetztem Sinne rotiren. Man sieht ein, daß dann in immerwährendem Wechsel alle jene einzelnen Configurationen nach einander entstehen und in einander übergehen; jede derselben ist nur eine vorübergehende Phase, und die Möglichkeit einer Isomerie ist ausgeschlossen.

Diese Auffassungsweise hat *van 't Hoff* in seiner ersten Broschüre entwickelt und bevorzugt.[1])

Die zweite Hypothese, welche man machen konnte, setzt gleichfalls die freie Drehbarkeit der beiden tetraëdrischen Systeme gegen einander voraus, doch wird keine fortdauernde Rotation derselben supponirt. Es wird vielmehr angenommen, daß unter dem Einfluß, welchen die Atome und Gruppen des einen Systems auf die des anderen ausüben, sich in jedem Fall durch Drehung diejenige Configuration des Molecüls herstellt, welche dem Zustand chemischen Gleichgewichts am besten entspricht. Um diese Gleichgewichtslage würden dann voraussichtlich von dem System

[1]) La chimie d. l'esp. S. 9; *van t' Hoff-Herrmann,* S. 6.

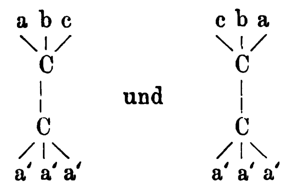
oscillatorische Bewegungen ausgeführt werden; für die Betrachtung kann man sich jedoch wieder, wie oben, die Systeme in ihren Mittellagen ruhend vorstellen. Ob bei diesen Gleichgewichtslagen sich die Glieder der einzelnen Systeme an correspondirenden Stellen des Raumes befinden, d. h. bei aufrecht gedachter Stellung des Systems über einander oder nicht, wird in jedem Fall von der Natur der Substituenten abhängen, ist übrigens gleichgültig für die in Rede stehende Frage. Wichtig ist nur die Voraussetzung, daß auch bei beliebiger Verschiedenheit der Glieder beider Systeme doch stets nur eine dauernd existenzfähige Gleichgewichtslage möglich ist. Diese Auffassung führt, wie man sieht, dann gleichfalls zu dem Ergebniß, daß räumliche Isomerien bei gesättigten Körpern ohne asymmetrische Kohlenstoffatome nicht denkbar sind.

Die eben entwickelte Anschauung hat *van 't Hoff* an Stelle der ersten in seiner zweiten Broschüre seinen Betrachtungen über die Isomeriefälle bei Körpern, welche einfach unter einander verbundene Kohlenstoffpaare enthalten, zu Grunde gelegt.[1])

Auf die Frage, welche dieser beiden Hypothesen den Vorzug verdient, wird später näher einzugehen sein. Hier, wo die Grundzüge der weiteren Speculationen von *van 't Hoff* und *Le Bel* dargelegt werden sollen, kann man sich nach Belieben der einen oder der anderen Anschauung bedienen.

Auf Grund der eben besprochenen Voraussetzungen läßt sich die Frage nach der Zahl der möglichen räumlichen Isomerien bei gesättigten Verbindungen mit beliebig vielen asymmetrischen Kohlenstoffatomen leicht beantworten.

Wird in dem System (a_3) C — C (a'_3) das eine der beiden Kohlenstoffatome asymmetrisch, entsteht also ein System von der Form (a b c) C — C (a'_3), so sind zwei Isomeriefälle möglich, da die beiden Configurationen



durch Rotation der Einzelsysteme nicht in einander übergeführt werden

[1]) Dix années ... S. 52—53.

können. Wird auch das zweite Kohlenstoffatom asymmetrisch, so erhält man Körper von der allgemeinen Form (abc) C — C (a′b′c′), welche, wie leicht einzusehen, in 4 verschiedenen Modificationen bestehen können.

Für Verbindungen mit 3 asymmetrischen Kohlenstoffatomen lassen sich 8 verschiedene Configurationen ableiten, bei 4 asymmetrischen Kohlenstoffatomen steigt diese Zahl auf 16. Ganz allgemein kann eine Verbindung, welche n asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, in

$$N_1 = 2^n$$

räumlich verschiedenen Modificationen auftreten.[1])

Für den besonderen Fall, daß zwei oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome mit denselben Resten verbunden sind, das Molecül also eine symmetrische Structur besitzt, läßt die Theorie eine geringere Zahl von Isomeren erwarten. Die Zahl der denkbaren Isomerien läßt sich für jeden Fall aus der von *van 't Hoff* gegebenen allgemeinen Formel berechnen, nach der eine Combination von symmetrischer Form, welche 2p asymmetrische Kohlenstoffatome enthält,

$$N_2 = 2^{p-1} (2^p + 1)$$

isomere Modificationen bilden kann.[2])

Ein Körper von dem Typus (abc) C — C (abc) kann z. B. nur in drei, nicht vier isomeren Modificationen vorkommen: in der einen sind die Gruppen a, b, c in dieser Reihenfolge an beiden Kohlenstoffatomen nach rechts angeordnet, in der zweiten nach links, in der dritten endlich an dem einen Kohlenstoffatom nach rechts, in dem anderen nach links.

Aus der Theorie folgt ferner, daß Verbindungen, welche dieser dritten Modification entsprechen, trotz ihrer beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome dennoch optisch inactiv sind, weil die beiden Molecülhälften gleich stark, aber in entgegengesetztem Sinne auf den polarisirten Lichtstrahl wirken, der Einfluß derselben sich daher aufhebt. Das bekannteste Beispiel hierfür bietet die inactive oder Mesoweinsäure.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß noch auf eine zweite Art die optische Activität von Substanzen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen aufgehoben werden kann. Wenn nämlich gleiche Molecüle der rechts-

---

[1]) La chimie d. l'esp. S. 12; *van 't Hoff-Herrmann,* S. 9.

[2]) La chimie d. l'esp. S. 12; *van 't Hoff-Herrmann,* S. 12.

drehenden und der linksdrehenden Modification eines Körpers sich mit einander vereinigen, so entsteht eine neue Verbindung, in welcher gleichfalls das optische Drehungsvermögen durch gegenseitige Compensation ihrer Bestandtheile aufgehoben ist. Der klassische Vertreter dieses Typus von Körpern ist bekanntlich die Traubensäure.

Zwischen beiden Arten inactiver Substanzen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen muß der Theorie nach ein wesentlicher, durchgehender Unterschied bestehen. Wie die Traubensäure sich durch verschiedene Mittel, welche *Pasteur*[1]) kennen gelehrt hat, in Rechts- und Linksweinsäure zerlegen läßt, so darf man ein ähnliches Verhalten auch von allen analogen Verbindungen erwarten. Dagegen ist eine derartige Spaltung bei solchen Substanzen, die wie die Mesoweinsäure durch intramoleculare Compensation inactiv sind, ausgeschlossen. Es muß mithin nach *van 't Hoff*'s Ausdruck einen „type inactive dédoublable" und einen „type inactive non-dédoublable" geben.

Dies sind in Kürze die wichtigsten Punkte der *Le Bel-van 't Hoff*'schen Theorie, soweit sich dieselbe auf die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom bezieht. —

In glänzender Weise wurde diese Theorie Punkt für Punkt in allen ihren einzelnen Folgerungen bestätigt. Soviele neue active Körper seit der Aufstellung dieser Lehre auch entdeckt wurden, es war keiner unter ihnen, der nicht ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besessen hätte, und ebenso regelmäßig verschwand die Activität in den Derivaten optisch activer Substanzen, sobald die Asymmetrie des oder der betreffenden Kohlenstoffatome aufgehoben wurde. Zwar tauchte von Zeit zu Zeit die Behauptung auf, dieser oder jener Körper ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom sei optisch activ, aber stets zeigte eine eingehende Untersuchung solcher Substanzen, daß dieselben nicht rein gewesen waren und Beimengungen optisch activer Substanzen enthalten hatten. Noch heute ist kein einziger Fall bekannt geworden, welcher der *Le Bel-van 't Hoff*'schen Regel widerspräche.

Von besonderer Wichtigkeit war das Studium der inactiven Substanzen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen, da das Verhalten dieser Substanzen eine besonders empfindliche Probe für die Richtigkeit der

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] 24, 442; 28, 56; 38, 437.

aufgestellten Theorie zu liefern vermochte. Aus den Anschauungen von *Le Bel* und *van 't Hoff* folgte, daß alle inactiven Substanzen mit nur einem asymmetrischen Kohlenstoffatom ausschließlich durch Zusammentritt gleicher Molecüle rechts- und linksdrehender Substanz entstanden sein konnten; es durfte daher von diesen Verbindungen nur je eine inactive Modification existiren, und diese eine mußte sich in active Componenten zerlegen lassen. Nur bei Gegenwart von wenigstens zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen waren mehrere inactive Modificationen denkbar. Dieser Punkt war deßhalb wichtig, weil *Berthelot* bestritt, daß die Thatsachen mit diesen Folgerungen der Theorie im Einklang seien. Sein Widerstand stützte sich vornehmlich auf das angebliche Vorhandensein zweier inactiver Modificationen der Aepfelsäure, von denen die eine spaltbar, die andere nicht spaltbar sein sollte.[1]) Durch eingehende Untersuchungen von *H. J. van 't Hoff*[2]), *Bremer*[3]) und *Anschütz*[4]) wurde jedoch dieser Einwand beseitigt, denn durch die erwähnten Arbeiten wurde mit Sicherheit festgestellt, daß eine nicht spaltbare Aepfelsäure nicht existirt, daß vielmehr, auf welchem Wege man auch die inactive Aepfelsäure darstellen mag, stets eine und dieselbe Modification gebildet wird, welche spaltbar ist, ganz wie es die Theorie verlangt.

Als *van 't Hoff* seine Speculationen zum ersten Male veröffentlichte, war die Zerlegung der Traubensäure das einzige Beispiel der Spaltung einer inactiven Substanz in zwei active Isomere. Zehn Jahre später konnte *van 't Hoff* bereits ein Dutzend weitere Beispiele solcher mit Hülfe der *Pasteur*'schen Methoden ausgeführten Spaltungen als gewichtige Beweise für die Richtigkeit seiner Anschauungen aufzählen. Und ebenso konnte er andrerseits darauf hinweisen, daß Spaltungsversuche, welche man mit Körpern ohne ein asymmetrisches Kohlenstoffatom angestellt hatte, in jedem Falle erfolglos geblieben waren. —

Es ist bisher ausschließlich die Anwendung der von *van 't Hoff* und *Le Bel* eingeführten räumlichen Vorstellungen auf gesättigte Verbindungen, also Körper mit einfacher Kohlenstoffbindung, betrachtet

---

[1]) *Pasteur,* Ann. de chim. phys. [3] 34, 46; *Berthelot,* Bull. soc. chim. 23, 339.

[2]) Maandblad voor Natuurwetenschappen, 1885, 1.

[3]) Rec. d. trav. chim. des Pays-Bas 4, 180.

[4]) Ber. d. D. chem. Ges. 18, 1849.

worden. Es hatte sich dabei ergeben, daß bei diesen Substanzen räumliche Isomerien nach *van 't Hoff* nur dann möglich sind, wenn das Molecül der betreffenden Verbindung ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält.

Neue Probleme boten die ungesättigten Verbindungen, in erster Linie die Substitutionsproducte des Aethylens. Vor allem mußte die Frage beantwortet werden, wie man sich räumlich eine doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen vorzustellen habe.

Hierzu waren neue Hypothesen nöthig.

Die *van 't Hoff*'schen Grundanschauungen ließen zwei wesentlich verschiedene Annahmen möglich erscheinen: man konnte entweder voraussetzen, daß bei der doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome die Valenzen derselben ihre ursprüngliche Lage beibehalten; oder man konnte annehmen, daß die beiden Valenzpaare, welche bei der doppelten Bindung betheiligt sind, aus ihrer Lage abgelenkt werden und die Richtung einer die beiden Atome verbindenden Geraden annehmen. *van 't Hoff* entschied sich für die erstere Annahme; Körper von dem allgemeinen Typus (a_2) $C = C$ (a'_2) besitzen demzufolge nach ihm eine Configuration, welche durch das räumlich gedachte Schema

$$\begin{matrix} a \\ a \end{matrix} > C \langle \rangle C < \begin{matrix} a' \\ a' \end{matrix}$$

ausgedrückt wird, d. h. die beiden tetraëdrischen Systeme haben, wie man sich ausdrücken kann, eine Kante gemeinsam.

Zugleich stellte *van 't Hoff* die weitere wichtige Hypothese auf, daß durch den Eintritt einer solchen doppelten Bindung die von einander unabhängige Rotation der beiden Einzelsysteme aufgehoben sei. Zwar ist dieser Gedanke in den beiden französischen Broschüren des genannten Autors nicht in Worte gekleidet, wohl aber findet sich derselbe in der deutschen Bearbeitung der Chimie dans l'espace durch *Herrmann*[1]) ausgesprochen. Ueberdieß lassen die von *van 't Hoff* benutzten Formelbilder, sowie seine gesammten Ausführungen keinen Zweifel an dieser seiner Meinung.

Aus den beiden erwähnten Hypothesen folgt direct, daß ein Körper von der Form (ab) $C = C$ (a'b') in zwei räumlich verschiedenen Configurationen bestehen kann, welche den Formeln

---

[1]) *van 't Hoff-Herrmann,* S. 12—13.

$$\begin{matrix}a\\b\end{matrix}\!>C\langle\,\rangle C<\!\begin{matrix}a'\\b'\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}a\\b\end{matrix}\!>C\langle\,\rangle C<\!\begin{matrix}b'\\a'\end{matrix}$$

entsprechen.

Schon in seiner ersten Broschüre wies *van 't Hoff* auf die wichtige Thatsache hin, daß mit Hülfe dieser Vorstellungen für eine ganze Reihe bis dahin unverständlicher Isomeriefälle, welche man bei Substitutionsproducten des Aethylens beobachtet hatte, eine einfache und einheitliche Erklärung geliefert werden könne. So deutete er auf diese Weise z. B. die Isomerie der beiden Crotonsäuren und verschiedener ihrer höheren Homologen, der Fumar- und Maleïnsäure, der Citracon- und Mesaconsäure etc. Bemerkt sei noch, daß *Le Bel*, der ursprünglich mit seinem Urtheil über diese Isomeriefälle zurückgehalten hatte, sich einige Jahre später den Ansichten *van 't Hoff*'s im Wesentlichen anschloß.

Die Verbindungen mit einer dreifachen Kohlenstoffbindung boten vom Standpunkte der neuen Theorie aus kein besonderes Interesse, da sich für dieselben keine jenseits des Rahmens der Structurlehre liegenden Isomeriefälle voraussehen ließen. —

Die *Le Bel-van 't Hoff*'sche Theorie erfuhr in ihren einzelnen Theilen eine sehr verschiedene Aufnahme seitens der Chemiker. Das Einfache und Einleuchtende der den ganzen Anschauungen zu Grunde liegenden Hypothese über die Vertheilung der Valenzen des Kohlenstoffatoms im Raum, sowie die zahlreichen, sich immer vermehrenden Beweise für die Richtigkeit der Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatome verschafften diesen Ideen *van 't Hoff*'s und *Le Bel*'s allerorten raschen Eingang, und dieselben wurden, ganz vereinzelten Widerstand abgerechnet, ohne Kampf als eine zweckmäßige und förderliche Erweiterung der Structurlehre aufgenommen. Die Speculationen *van 't Hoff*'s über den Unterschied zwischen einfacher und mehrfacher Bindung zweier Kohlenstoffatome, sowie die Erklärung, die er auf Grund derselben für die abnormen Isomeriefälle bei Aethylenderivaten gegeben hatte, blieben dagegen zunächst fast gänzlich unbeachtet, wenigstens machte sich in keiner Weise irgendwie ein Einfluß dieser Anschauungen bemerkbar.

Der Grund dieser Verschiedenheit ist leicht zu ersehen. Die Zahl der Körper, deren Isomerie durch die Gegenwart von asymmetrischen Kohlenstoffatomen bedingt wurde, war eine recht beträchtliche; eine größere Anzahl derselben war auf das eingehendste untersucht; mehrere

besaßen eine so einfache Zusammensetzung, daß die Structurtheorie nicht die geringste Möglichkeit einer Isomerie erkennen ließ: kurz, es bestand daher ein Bedürfniß nach einer Erklärung dieser Erscheinung, und man war daher geneigt, auch eine solche anzunehmen, welche über die Grenzen der Structurlehre hinausging. Demgegenüber war ein solches Bedürfniß nach einer neuen Deutung der abnormen Isomerien ungesättigter Körper kaum vorhanden. Die Zahl der damals bekannten Fälle dieser Art war gering, noch wenigere waren gut gekannt, und für diese konnte man, wenn auch nicht ohne einigen Zwang, die Möglichkeit einer Isomerie auch aus den Gesetzen der Structurtheorie herleiten. So mochte man sich denn wohl scheuen, ohne dringende Noth jenen weitgehenden Speculationen *van 't Hoff*'s zu folgen. —

Ein Jahrzehnt verging, ehe wiederum der Versuch gemacht wurde, räumlichen Vorstellungen Eingang in die Chemie zu verschaffen. Die erneute Anregung hierzu ging von *Adolf v. Baeyer*[1]) aus. Derselbe nahm, unter Benutzung der Grundanschauungen *Le Bel*'s und *van 't Hoff*'s, das Problem in wesentlich anderer Weise in Angriff, als es jene Chemiker gethan hatten. Denn grade durch das Studium von Körpern, welche eine dreifache oder eine ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome besitzen, wurde *v. Baeyer* zu Speculationen über die räumliche Configuration von Molecülen geführt, während *Le Bel* und *van 't Hoff* diese Verbindungen nur beiläufig behandelt hatten.

„Die Ringschließung ist offenbar diejenige Erscheinung, welche am meisten über die räumliche Anordnung der Atome Auskunft geben kann.“ Von dieser Ueberzeugung wurde *v. Baeyer* geleitet.

Bei der Vergleichung von Verbindungen, welche Kohlenstoffatome in ringförmiger Bindung enthalten, hatte man schon früher bemerkt, daß die Leichtigkeit, mit der dergleichen Körper gebildet werden, und der Grad ihrer Beständigkeit in unverkennbarer Beziehung steht zu der Anzahl der Atome, welche an der Ringschließung betheiligt sind. So hatte *V. Meyer*[2]) darauf aufmerksam gemacht, daß sich geschlossene Ketten von sechs Kohlenstoffatomen mit besonderer Leichtigkeit bilden und durch hervorragende Beständigkeit ausgezeichnet sind. *V. Meyer*

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 18, 2277.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 180. 192.

sprach weiter die Vermuthung aus, daß diese Eigenthümlichkeit in der Natur des Kohlenstoffatoms begründet sein müsse, ohne indessen bestimmte Erklärungsversuche zu geben. Im Anschluß an diese Arbeit hatte *van 't Hoff*[1]) zu zeigen versucht, wie man auf Grund der tetraëdrischen Anordnung der Kohlenstoffvalenzen die genannte Erscheinung wenigstens bis zu einem gewissen Grade verständlich machen könne, jedoch hatten seine Ausführungen keine weitere Beachtung gefunden.

Die *Baeyer*'sche Erklärungsweise der bei der Ringschließung beobachteten Thatsachen stützt sich auf eine eigenartige Hypothese über die Natur des Kohlenstoffatoms und seiner Valenzen. In Uebereinstimmung mit den Anschauungen von *Le Bel* und *van 't Hoff* setzt *v. Baeyer* voraus, daß die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms in den Ecken eines regulären Tetraëders vertheilt sind und in den Richtungen wirken, welche die Ecken des Tetraëders mit dessen Schwerpunkt verbinden. Dies ist die normale Lage der Valenzen, bei der ihre Richtungen Winkel von $109^0\ 28'$ mit einander bilden.

v. Baeyer nimmt nun an, daß die Richtung der als Valenzen bezeichneten anziehenden Kräfte „eine Ablenkung erfahren kann, die jedoch eine mit der Größe des Winkels wachsende Spannung zur Folge hat“.

In den meisten ringförmigen Körpern hat man sich die Valenzen beträchtlich aus ihrer normalen Richtung abgelenkt zu denken. Bei ihrer Bildung muß daher zunächst der Widerstand überwunden werden, welchen die Valenzen dieser Ablenkung entgegensetzen, und dadurch erklärt sich die Schwierigkeit der Bildung solcher Verbindungen. Ist aber einmal der Körper zu Stande gekommen, so befinden sich die Valenzen im Zustande der Spannung, und durch ihr Bestreben, in ihre ursprüngliche Lage zurückzukehren, wird die Stabilität des Systems beeinträchtigt.

v. Baeyer konnte auf eine gute Uebereinstimmung zwischen den Folgerungen dieser Theorie und den Thatsachen hinweisen. Betrachtet man das Aethylen als den einfachsten Fall eines Moleculs mit ringförmiger Bindung, und nimmt man mit *v. Baeyer* an, daß in demselben je zwei Valenzen der beiden Kohlenstoffatome soweit aus ihrer ursprünglichen Lage abgelenkt werden, dass sie parallel gerichtet sind, so erhält man folgende Reihe

1) Maandblad voor Natuurwetenschappen 6, 150.

ringförmiger Körper, bei der die beigefügten Gradzahlen angeben, wie groß die Ablenkung der einzelnen Valenzen ist [1]).

$$
\begin{array}{ccccc}
\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} &
\begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2 - CH_2 \end{array} &
\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 - CH_2 \end{array} &
\begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 - CH_2 \end{array} &
\begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \backslash \quad / \\ CH_2 \end{array} \\
+54^0\,44' & +24^0\,44' & +9^0\,34' & +0^0\,44' & -5^0\,16'.
\end{array}
$$

Wie man sieht, sind im Aethylen die Valenzen am stärksten aus ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt, und ganz im Einklang damit ist das Aethylen der lockerste Ring, denn derselbe wird durch Bromwasserstoff, Brom, ja sogar schon durch Jod gesprengt. Auf das Trimethylen übt nur noch der Bromwasserstoff die gleiche Wirkung aus, während Tetramethylen und Hexamethylen sich kaum noch der Sprengung zugänglich erweisen.

Des weiteren ergeben sich aus der *Baeyer*'schen Theorie interessante Schlüsse bezüglich des Stärkeverhältnisses zwischen doppelter und dreifacher Kohlenstoffbindung. Denkt man sich gemäß der *Baeyer*'schen Vorstellung im Aethylen je drei Valenzen der beiden Kohlenstoffatome soweit abgelenkt, daß sie einander parallel werden, so beträgt die Abweichung von der ursprünglichen Richtung 70^0 32′, während bei den oben angeführten Körpern die Ablenkung im äußersten Falle — beim Aethylen — nur 54^0 44′ ausmacht. Bei dreifacher Kohlenstoffbindung wird daher ein Zustand starker Spannung im Molecül herrschen, und daraus erklärt sich nach *v. Baeyer* die Thatsache, daß die Polyacetylenverbindungen, in welchen diese dreifachen Bindungen gehäuft sind, ein lockeres Gefüge besitzen und mit äußerster Heftigkeit explodiren.

Eine Stütze finden diese Ansichten, wie *v. Baeyer* hervorhebt, in calorimetrischen Messungen von *Thomsen*, denen zufolge beim Uebergang einer doppelten Bindung in eine dreifache eine wesentliche Verminderung der Festigkeit des betreffenden Systems eintritt.

v. Baeyer bemerkt selbst, daß es einzelne Thatsachen giebt, welche mit der entwickelten Theorie vorläufig nicht in Uebereinstimmung zu bringen sind, so vor allem die Reduction der Diacetylendicarbonsäure zu

---

[1]) *v. Baeyer* a. a. O. S. 2279.

Propargylsäure[1]). Wesentlicher erscheint indessen der Uebelstand, daß es nicht leicht sein dürfte, sich von der Ablenkung der Anziehungsrichtungen und der dadurch bewirkten „Spannung“ eine klare und concrete Vorstellung zu bilden. —

Diesem Mangel wurde abgeholfen durch die sehr bemerkenswerthen Speculationen, welche *Wunderlich*[2]) über die Configuration — dieser Ausdruck wurde von ihm in die Wissenschaft eingeführt — organischer Molecüle im Jahre 1886 veröffentlichte. Dieselben weisen besonders einen charakteristischen Unterschied gegenüber den bisher besprochenen Hypothesen auf. Bei den früheren Betrachtungen über die räumliche Anordnung von Atomen hatte man nämlich stets die Masse und Ausdehnung der Atome als nebensächlich betrachtet oder ganz vernachlässigt, während *Wunderlich* auf diesen Punkt besonderes Gewicht legt. *Wunderlich* stellt sich vor, daß die Masse eines Atomes einen endlichen Raum erfüllt, also eine gewisse Ausdehnung besitzt. Die Form der verschiedenen Atome kann man sich beliebig denken, nur ist dieselbe als unveränderlich anzunehmen.

Die Vereinigung der Atome wird nach *Wunderlich* durch besondere, ausgezeichnete Stellen derselben vermittelt, welche „Bindestellen“ genannt und folgendermaßen definirt werden:

„An einem n-werthigen Atome A befinden sich n bestimmte Stellen, Bindestellen, von der Eigenschaft, daß A gesättigt erscheint, wenn jeder dieser n Stellen eine ebenso charakterisirte Stelle eines anderen Atomes (desselben oder eines anderen Elementes) auf eine Entfernung nahe kommt, welche klein ist im Verhältniß zur Größe der Atome.“

Die Atome haben das Bestreben sich zu sättigen, also die eben bezeichneten Lagen einzunehmen. Können die Bindestellen zweier Atome sich aus irgend einem Grunde nicht so nahe kommen, als zur Sättigung erforderlich ist, so sind die Atome unvollkommen gesättigt.

Die Form der Bindestellen ist wie die der Atome unbekannt, dagegen ist ihre Lage, oder vielmehr die Lage ihrer Schwerpunkte, der „Bindeschwerpunkte“, bei dem Atom des Kohlenstoffs bestimmt. Aus dem Studium der Substitutionsderivate des Methans ergiebt sich nämlich, daß die vier Bindeschwerpunkte des Kohlenstoffatoms sich in gleicher Ent-

---

1) Vgl. *v. Baeyer* a. a. O. S. 2281.

2) *Wunderlich,* Configuration organischer Molekule. Würzburg, 1886.

fernung vom Schwerpunkt des Atoms befinden und gleichen Abstand von einander besitzen.

Die Verbindungslinien der Bindeschwerpunkte mit dem Schwerpunkte des Kohlenstoffatoms werden von *Wunderlich* „Axen“ genannt; Ebenen, welche durch den Bindeschwerpunkt senkrecht zu diesen Axen gelegt werden, heißen „Bindeebenen“. Aus der Lage der Bindeschwerpunkte folgt, daß die vier Bindeebenen eines Kohlenstoffatoms sich in den Kanten eines regulären Tetraëders, des „Bindetetraëders“, schneiden. Die Vorstellung von den Bindetetraëdern erleichtert den Ueberblick über die verschiedenen Bindungsweisen zweier Kohlenstoffatome und dient zum Verständniß derselben; denn statt der Lage der ihrer Form nach unbekannten Atome zu einander kann man die möglichen gegenseitigen Stellungen ihrer Bindetetraëder untersuchen.

Hierbei ist ein Punkt von besonderer Wichtigkeit.

Bei größtmöglicher Annäherung zweier Kohlenstoffatome können zwei ihrer Bindeebenen mit den darin liegenden Bindeschwerpunkten zusammenfallen[1]). Dies kann jedoch nur dann geschehen, wenn die Bindeebenen parallel zu einander stehen. Der Fall nämlich, daß zwei Bindeschwerpunkte zweier Kohlenstoffatome zusammenfallen, die zugehörigen Bindeebenen aber sich schneiden, ist deswegen ausgeschlossen, weil nach der *Wunderlich*'schen Vorstellung die um den Schwerpunkt liegenden Bindestellen mit Masse erfüllt sind, sich also nicht durchdringen können. Haben mithin zwei Bindeebenen zweier Kohlenstoffatome aus irgend einem Grunde eine geneigte Lage zu einander, so müssen die beiden zugehörigen Bindeschwerpunkte unter allen Umständen räumlich von einander getrennt sein, wodurch die Festigkeit der Bindung vermindert wird.

Aus dem eben Gesagten folgt nicht, daß die Bindetetraëder zweier Kohlenstoffatome sich überhaupt nicht durchdringen können. Dies hängt vielmehr von der Form des Kohlenstoffatoms ab. Läßt man z. B. die Form des Atoms mit dem Bindetetraëder zusammenfallen, so ist letzteres völlig mit Masse erfüllt, eine Durchdringung zweier Bindetetraëder ist also unmöglich. Anders dagegen, wenn man sich einer von *Wunderlich*

[1]) Ob die Atome sich wirklich berühren oder einander nur so nahe kommen, daß ihr Abstand außerordentlich klein ist gegenüber der Größe der Atome (vgl. *Lossen*, Ann. Chem. Pharm. 204, 326 Anm.), kommt hierbei nicht in Betracht.

beiläufig gegebenen Vorstellung anschließt. Nach derselben ist das Kohlenstoffatom eine Kugel, von welcher vier gleich große, symmetrisch gelegene Segmente abgeschnitten sind; die vier entstandenen Kreisflächen sind die Bindestellen. In diesem Falle würde die Masse des Atoms nicht den ganzen Raum des zugehörigen Bindetetraëders einnehmen; es sind also sehr wohl solche Lagen zweier Kohlenstoffatome denkbar, bei denen sich ihre Bindetetraëder zum Teil gegenseitig durchdringen.

Indem in dieser Weise der Einfluß der raumerfüllenden Masse der Atome gebührend berücksichtigt wird, gelangt *Wunderlich* zu einer sehr anschaulichen Vorstellung von dem Wesen der einfachen, doppelten und dreifachen Kohlenstoffbindung; gleichzeitig ergeben sich auch alle Folgerungen der *Le Bel-van 't Hoff*'schen Theorie.

Bei einfacher Bindung zweier Kohlenstoffatome haben die Bindetetraëder derselben eine Tetraëderfläche und den in ihr liegenden Bindeschwerpunkt gemeinsam. Eine Rotation um die Gerade, welche die Schwerpunkte der beiden Atome verbindet, erscheint möglich. Die Existenz räumlich verschiedener Configurationen bei Asymmetrie des einen oder beider Kohlenstoffatome folgt in der gleichen Weise wie aus der *van 't Hoff*'schen Anschauungsweise.

Wenn zwei Kohlenstoffatome eine doppelte Bindung eingehen, so müssen zwei Bindestellen des einen Atoms in möglichste Nähe zu zwei des anderen treten. Dies ist der Fall, wenn ihre beiden Bindetetraëder so zu einander stehen, daß die beiden Paare von Bindeebenen, um die es sich handelt, gleiche Winkel mit einander bilden. Fällt die Form der Kohlenstoffatome mit der der Bindetetraëder zusammen, sind die letzteren also ganz mit Masse erfüllt, so werden die beiden Bindetetraëder in diesem Falle eine Kante gemeinsam haben. Haben die Atome jedoch Kugelgestalt, so können die Bindetetraëder sich gegenseitig soweit durchdringen, bis sich die Massen der Atome berühren. Es leuchtet jedoch ein, daß in keinem Falle die beiden Paare von Bindeschwerpunkten zusammenfallen können, wie dies bei der einfachen Bindung möglich war. Daraus ergiebt sich, daß eine doppelte Bindung in Bezug auf ihre Festigkeit nicht gleich zu setzen ist der Summe zweier einfacher, eine Folgerung, die mit den Thatsachen im Einklang steht.

Daß die freie Rotation der Kohlenstoffatome gegen einander bei dieser Art der Bindung aufgehoben ist, folgt ohne Weiteres aus der

Art der Aneinanderlagerung der Atome, da bei einer Drehung die sich gegenseitig anziehenden Bindestellen von einander entfernt werden würden. Ebenso ist ersichtlich, daß, wenn jedes der beiden Kohlenstoffatome mit zwei verschiedenen Substituenten verbunden ist, zwei räumlich von einander verschiedene Configurationen denkbar sind.

Bei dreifacher Bindung endlich streben je drei Bindestellen zweier Kohlenstoffatome in möglichste Nähe zu einander zu gelangen. Dies ist erreicht, wenn die beiden Bindetetraëder eine Ecke gemeinsam haben — bezw. sich mit einer Spitze durchdringen —, die diesen Ecken gegenüberliegenden Tetraëderflächen einander parallel, und die übrigen Flächen beider Tetraëder so orientirt sind, daß dieselben an correspondirenden Stellen des Raumes liegen. Eine einfache Ueberlegung zeigt, daß die correspondirenden Bindeschwerpunkte in diesem Falle noch weiter von einander getrennt sind, als bei der doppelten Bindung, und daher ist, wie zahlreiche Beispiele lehren, gerade die dreifache Bindung eine besonders lockere Art der Vereinigung zweier Kohlenstoffatome. —

Es ist bereits oben angedeutet worden, daß die *Wunderlich*'schen Speculationen ferner in vorzüglicher Weise geeignet sind, der *Baeyer*-schen Hypothese von der Ablenkung der Affinitätsrichtungen in ringförmigen Gebilden festere Form und greifbarere Gestalt zu verleihen. In einer gesättigten Kohlenstoffverbindung mit offener Kette, etwa dem Pentan oder Hexan, sind die einzelnen Kohlenstoffatome in der Weise mit einander verbunden, daß je zwei an einander haftende Kohlenstoffatome einen Bindeschwerpunkt, ihre Bindetetraëder also eine Tetraëderfläche gemeinsam haben; zum mindesten stehen sich diese Flächen in sehr geringer Entfernung parallel gegenüber. *Wunderlich* zeigt nun, daß diese Art der Vereinigung in gesättigten, ringförmigen Gebilden mit einer beliebigen Anzahl von Kohlenstoffatomen nicht möglich ist, daß vielmehr die Bindeebenen der Kohlenstoffatome, welche an der Bildung des Ringes betheiligt sind, gegen einander geneigt sind. Diese Neigung hat den geringsten Betrag im Pentamethylenring, sie wird um so stärker, je weniger Kohlenstoffatome den Ring bilden; ebenso nimmt sie zu, wenn der Ring mehr als fünf Kohlenstoffatome enthält. Je größer jedoch die Neigung der Bindeebenen gegen einander ist, desto größer ist auch die Entfernung der Bindeschwerpunkte von einander, und damit um so geringer die Festigkeit der Bindungen und des ganzen Systems. Diese

Trennung der Bindeschwerpunkte und die damit verbundene Lockerung der Bindung entspricht der Spannung, welche *v. Baeyer* in den Ringen annimmt. —

Die Ausführungen *Wunderlich's* entsprechen in ihrem wesentlichen Inhalt durchaus den Ideen von *Le Bel, van 't Hoff* und *v. Baeyer*, und führen demgemäß zu denselben theoretischen Schlußfolgerungen. Die Form, in welcher das Problem von *Wunderlich* behandelt wird, weicht dagegen erheblich von der seiner Vorgänger ab, hauptsächlich weil, wie gezeigt, die räumliche Ausdehnung und stoffliche Natur der Atome stetig berücksichtigt wird. Die *Wunderlich'*sche Auffassungs- und Darstellungsweise verdient, wie mir scheinen will, den Vorzug vor der im allgemeinen üblichen, da man sich mit Hülfe derselben von einer Reihe chemischer Verhältnisse weit concretere und mit den Thatsachen besser übereinstimmende Vorstellungen bilden kann, als dies bei Benutzung der gebräuchlichen Anschauungsweise möglich sein dürfte.

Es soll dies hier nicht im Einzelnen nachgewiesen werden; es genüge, zum Beweise des Gesagten ein besonderes Problem herauszugreifen und eingehender zu erörtern, nämlich die Frage nach dem Wesen der mehrfachen Bindung, speciell der Kohlenstoffatome.

In den theoretischen Darlegungen *van 't Hoff's* erscheint das Kohlenstoffatom als ein materieller Punkt, von dem symmetrisch angeordnet nach vier Richtungen des Raumes vier Kräfte, die Valenzen, ausgehen. Die punktartige Natur des Kohlenstoffatoms ist zwar von *van 't Hoff* an keiner Stelle seiner erwähnten Schriften über räumliche Chemie mit Worten ausdrücklich hervorgehoben worden, doch liegt diese Annahme implicite seinen Ausführungen zu Grunde, wie dies auch *Herrmann*[1]) kürzlich betont hat. Ob diese vier Einzelkräfte als solche auch dem isolirten Kohlenstoffatom zukommen, oder ob dieselben, wie wahrscheinlicher, erst auftreten, wenn das Kohlenstoffatom mit anderen Atomen in Wechselwirkung tritt, ist hierbei gleichgültig.

Die eben angedeutete Vorstellungsweise dürfte die verbreitetste sein; sie wird, bewußt oder unbewußt, bei weitem am häufigsten benutzt und kommt in den verschiedenen gebräuchlichen räumlichen Formeln deutlich zum Ausdruck. Es soll damit nicht gesagt sein, daß jeder, der

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 21, 1949.

solche Formeln anwendet, auch nothwendigerweise jene Auffassung damit verbinden muß. Man kann sehr wohl andere Vorstellungen von der Natur des Kohlenstoffatoms hegen und dennoch jene Formelbilder aus Gründen der Zweckmäßigkeit und Einfachheit benutzen; wird dies indessen nicht ausdrücklich hervorgehoben, so werden sicher jene Formeln ganz überwiegend im Sinne der *van 't Hoff*'schen Anschauung aufgefaßt werden.

Es ist aber klar, daß diese Vorstellungsweise unzulässig ist. So lange es sich nur um einfache Bindungen handelt, stößt man mit dieser Anschauung allerdings auf keine Schwierigkeiten, da in diesen Fällen sämmtliche zwischen den Atomen eines Molecüls thätigen Kräfte in gerader Linie von Atom zu Atom wirken.

Anders im Falle der mehrfachen Bindung. Fast allgemein wird z. B. die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome nach *van 't Hoff*'s Vorgang durch das folgende, räumlich gedachte Schema zum Ausdruck gebracht:

$$>C<>C<.$$

Es sollen also zwei Paare ven Kräften, die zwischen zwei Punkten bestehen, statt in der Richtung der die beiden Punkte verbindenden Geraden zu wirken, sich unter einem Winkel im leeren Raume schneiden. Nach der *van 't Hoff*'schen Theorie besitzen mithin, wie *Lossen* bereits früher[1]), und dann vor kurzem[2]) wieder mit Recht hervorgehoben hat, nicht nur die Atome, sondern auch die Valenzen der Atome eine bestimmte Lage im Raume.

Eine Wirkungsweise von Kräften in der eben angegebenen Weise ist indessen nicht denkbar[3]). Um zu einer wahrscheinlicheren Vorstellung zu gelangen, kann man sich entweder je die beiden Kräfte, die von einem Kohlenstoffatom ausgehen, durch eine Resultirende in der Richtung der Linie C— • —C ersetzt denken:

$$>C— • —C<,$$

oder man kann annehmen, daß die Valenzen aus ihrer ursprünglichen Lage so weit abgelenkt werden, bis sie die Richtung der Verbindungs-

1) Ann. Chem. Pharm. 204. 336 ff.
2) Ber. d. D. chem. Ges. 20, 3306 ff.
3) Vgl. *V. Meyer*, Ber. d. D. chem. Ges. 21, 265 Anm.

linie C—C angenommen haben, also mit einander zusammenfallen. Das Resultat beider Betrachtungsweisen ist dasselbe. In jedem Falle würde nur eine Kraft zwischen den beiden Atomen wirken; dann ist aber nicht einzusehen, warum die beiden Kohlenstoffatome nicht unabhängig von einander um eine Axe, welche durch die Richtung dieser Kraft ausgedrückt ist, rotiren können. Die Annahme von *van 't Hoff*, daß die freie Drehbarkeit zweier Kohlenstoffatome durch den Eintritt doppelter Bindung aufgehoben wird, läßt sich daher, wie *Lossen* (a. a. O. S. 3308) bemerkt, nicht mehr vereinigen mit der Annahme, daß die Atome materielle Punkte sind. —

Man ist also dazu genöthigt, den Atomen endliche Ausdehnung beizulegen, eine Vorstellung, die sich auch aus anderen Betrachtungen ergiebt.[1]) Diese Annahme allein genügt jedoch noch nicht, um eine befriedigende Erklärung für das Wesen der mehrfachen Bindung zu ermöglichen, man muß weiter gewissen Punkten oder Partien der Atome besondere Eigenschaften vor den übrigen zuschreiben. Die Voraussetzung qualitativ verschiedener Theile eines Atoms hat vielleicht auf den ersten Blick etwas Bedenkliches an sich[2]); die Schwierigkeiten verschwinden jedoch, wenn man mit *Wislicenus*[3]) die Elementaratome als aus mehreren „Urelementaratomen" zusammengesetzt betrachtet.

Will man die *van 't Hoff*'sche Annahme beibehalten, daß die vier Affinitäten eines Kohlenstoffatoms nach den Ecken eines regulären Tetraëders gerichtet sind, so kann man sich das Kohlenstoffatom als räumlich ausgedehnte Masse von beliebiger Form vorstellen, an deren Oberfläche vier Punkte, welche von einander und vom Schwerpunkt des Atoms gleichen Abstand besitzen, die Träger der chemischen Anziehungskraft des Atoms sind. Die Wirkung dieser Einzelkräfte äußert sich im allgemeinen in bestimmten Richtungen, welche durch die Lage der Verbindungslinien der vier Valenzpunkte mit dem Schwerpunkt des Atoms gegeben sind.

Wenn nun zwei solche Gebilde durch doppelte Bindung mit einander verknüpft werden, so kann man, wie oben, annehmen, daß je zwei dieser Valenzkräfte so weit aus ihrer Lage abgelenkt werden, daß dieselben die

---

[1]) Vgl. *L. Meyer*, Die modernen Theorien der Chemie. 5. Aufl., S. 130 ff.

[2]) Vgl. *Lossen*, Ann. Chem. Pharm. 204, 327.

[3]) Ber. d. D. chem. Ges. 21. 581. — Vgl. auch die elektrische Valenztheorie von *V. Meyer* und *E. Riecke*, Ber. d. D. chem. Ges. 21, 946.

Richtung der Verbindungslinie zwischen den Schwerpunkten der beiden Kohlenstoffatome annehmen. Bei dieser Ablenkung können jedoch die Kräfte nie, wie bei Annahme punktartiger Kohlenstoffatome, zusammenfallen, da sie ja von räumlich getrennten Punkten der Atome ihren Ausgang nehmen. Man erhält vielmehr als Ausdruck der doppelten Bindung ein parallel gerichtetes Kräftepaar. Man sieht ein, daß bei dieser Vorstellung durch die doppelte Bindung die unabhängige Drehbarkeit der verbundenen Kohlenstoffatome aufgehoben wird, wie es die *van 't Hoff*'sche Theorie verlangt.

Wenn man überdies den abgelenkten Affinitäten das Bestreben zuschreibt, in ihre ursprüngliche Lage zurückzukehren, so versteht man auch, daß die Bindung der einzelnen Valenzen unter einander eine losere ist als im Falle der einfachen Bindung, daß daher die doppelte Bindung in Bezug auf ihre Festigkeit nicht gleich der Summe von zwei einfachen zu setzen ist. Analoges gilt von der dreifachen Bindung.

Die eben gegebenen Ausführungen entsprechen etwa den bereits erwähnten *Baeyer*'schen Ansichten über das Wesen der mehrfachen Bindung und der bei derselben auftretenden Spannung, wenn man seinen Anschauungen die eben besprochene Hypothese von der Natur des Kohlenstoffatoms zu Grunde legt. *v. Baeyer* selbst hat sich meines Wissens über diesen letzteren Punkt nicht geäußert, wenigstens läßt er bei der Entwicklung seiner Spannungstheorie die Frage nach der räumlichen Ausdehnung des Kohlenstoffatoms unberührt.

Man muß gestehen, daß die *Baeyer*'sche Anschauungsweise viel Bestechendes hat; doch ist andrerseits auch bereits auf den schwachen Punkt derselben hingedeutet worden. Die als Valenz bezeichnete Kraft kann als eine Art Anziehungskraft aufgefaßt werden; jedenfalls ist dieselbe nach allgemeiner Vorstellung eine Kraft, welche durch den Raum wirkt, wenn auch nur auf sehr geringe Entfernungen. Daß aber eine solche Kraft sich nicht nach allen Richtungen des Raumes bethätigen soll, sondern nur nach ganz bestimmten, widerspricht dem Begriff einer Anziehungskraft. Noch weniger läßt sich begreifen, warum diese Kraft, nachdem sie einmal ihre ursprüngliche Richtung geändert hat, weil sie in einer anderen einen materiellen Gegenstand der Anziehung gefunden hat, das Bestreben haben soll, aus dieser Lage in die alte zurückzukehren, in welcher ihr kein solcher Anziehungspunkt geboten wird, ganz abgesehen

davon, daß die als Valenz bezeichnete Kraft, wie bemerkt, sehr wahrscheinlich nicht præexistirend ist, sondern erst durch das Hinzutreten eines zweiten Atoms hervorgerufen wird. —

Diese Schwierigkeiten werden vermieden, wenn man der Vorstellung von der Natur des Kohlenstoffatoms beipflichtet, welche, wie vorgreifend hier angeführt werden möge, *Wislicenus*[1]) kürzlich angedeutet hat, allerdings mit dem ausdrücklichen Bemerken, daß er den ausgesprochenen Gedanken „nicht den Werth einer wissenschaftlichen Ueberzeugung beilege".

Wislicenus stellt die Hypothese auf, daß das Atom des Kohlenstoffs einem regulären Tetraëder vielleicht recht sehr ähnele, und daß möglicherweise die „Ursachen jener Wirkungen, welche in den «Affinitätseinheiten» zur thatsächlichen Erscheinung kommen, sich in den Ecken dieses tetraëdrischen Gebildes concentriren". Hier ist nichts von einer bestimmten Richtung der Bindekräfte gesagt, man kann also annehmen, daß die als Valenz oder Affinitätseinheit bezeichnete Kraft nach allen Richtungen des Raumes gleichmäßig wirkt. Man hat hier also keine Kräfte, die sich im leeren Raume schneiden, sondern man kann sich bei allen Arten der Bindung die auftretenden Kräfte von vornherein in Richtung der Verbindungslinien ihrer Ausgangspunkte wirksam denken. Endlich sieht man unter Zugrundelegung der *Wislicenus*'schen Vorstellung ebenso gut wie mit Hülfe der vorher besprochenen ein, warum bei doppelter oder dreifacher Bindung zweier Kohlenstoffatome die freie Rotation derselben vernichtet ist. Denn während bei einfacher Bindung sich zwei Kohlenstofftetraëder nur mit einer Ecke berühren, die unabhängige Drehbarkeit der einzelnen Atome also nicht beeinträchtigt wird, haben im Falle der doppelten Bindung die beiden Tetraëder je zwei Ecken oder Valenzpunkte, bei dreifacher Bindung je drei dieser Punkte gemeinsam, wodurch ersichtlich eine selbstständige Bewegung der einzelnen Tetraëder unmöglich gemacht wird. Zu demselben Schluß gelangt man, wenn man annimmt, daß zwei Atome sich nicht wirklich berühren, sondern nur einander außerordentlich nahe kommen können.

Aber während in dieser Weise die *Wislicenus*'sche Hypothese die eine Schwierigkeit umgeht, geräth sie in eine andere: aus den letzten

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 21, 584.

Ausführungen ergiebt sich, daß dieselbe zu keiner richtigen Vorstellung von den Stärkeverhältnissen zwischen einfacher, doppelter und dreifacher Bindung führt, während die *Baeyer*'sche Theorie dies zu leisten vermag. —

Demgegenüber ist die *Wunderlich*'sche Anschauungsweise frei von beiden Mängeln. Auch *Wunderlich* nimmt an, daß der Sitz der Valenzen des Kohlenstoffatoms an vier Stellen der Oberfläche des Atoms zu suchen sei, welche unter sich und vom Schwerpunkt des Atoms gleichen Abstand haben. Der Unterschied zwischen der *Wislicenus*'schen und der *Wunderlich*'schen Auffassung besteht jedoch darin, daß, bei tetraëdrischer Form des Kohlenstoffatoms, Ersterer den Sitz der Affinitätseinheiten in die Ecken des Tetraëders, Letzterer dagegen in die Schwerpunkte der Seitenflächen desselben verlegt.

Es erscheint mir dies als ein sehr glücklicher Gedanke von *Wunderlich,* da bei dieser Lage der Bindestellen nur im Falle der einfachen Verkettung zwei Bindestellen zweier Kohlenstoffatome sich berühren können, während bei doppelter und dreifacher Bindung eine Berührung ausgeschlossen ist.

Hieraus ergiebt sich, wie bereits gezeigt, in anschaulichster Weise das richtige Verhältniß zwischen einfacher, doppelter und dreifacher Bindung.

Um zu diesem Ergebniß zu gelangen, sind andererseits keinerlei beschränkende Hypothesen über die Art und Richtung der bindenden Kräfte nöthig.

Wunderlich's Annahmen hinsichtlich der Valenzen sind äußerst einfacher und allgemeiner Natur, und gerade dadurch sind sie, so lange Näheres über das eigentliche Wesen und den letzten Grund der chemischen Affinität nicht bekannt ist, besonders geeignet, Speculationen, wie den hier behandelten, als Grundlage zu dienen.

In der oben gegebenen *Wunderlich*'schen Definition der Bindestellen eines Atoms und ihrer Wirkungsweise ist nicht die Rede von einer bestimmten Richtung der Kräfte, welche von derselben ausgehen, auch nicht davon, ob diese Kräfte den Bindestellen dauernd innewohnen oder erst durch die Annäherung der Bindestellen anderer Atome geweckt werden. Beide Annahmen vertragen sich mit der *Wunderlich*'schen Definition der Valenz; man darf also, ohne in Widerspruch mit derselben zu gerathen, das Letztere voraussetzen. Darnach würde man sich also die

Bindung zweier Atome in der Weise vorstellen können, daß je nach der Art der Bindung zwischen 2, 4 oder 6 Bindestellen der Atome nach genügender Annäherung anziehende Kräfte auftreten, deren Richtung bei jeder beliebigen Lage der Atome gegen einander stets zusammenfällt mit den Geraden, welche die Schwerpunkte der betreffenden Bindestellen mit einander verbinden.

Diese Auffassung der atombindenden Kräfte nähert sich den Ansichten *Lossen*'s[1]) über diesen Punkt, welcher sagt:

„Ich nehme an, daß ein Kohlenstoffatom für sich betrachtet überhaupt gar keine chemische Energie besitzt. . . Soll dasselbe wirken, so muß mindestens noch ein anderes Atom vorhanden sein, welches mit dem Kohlenstoffatom in Wechselwirkung tritt. . . Die Kraft, mit welcher beide Atome sich anziehen, hängt von der Natur eines jeden von beiden ab; eine gegebene, dem einzelnen Atom als solche eigene Kraft existirt also überhaupt nicht." —

Daß man mit Hülfe der *Wunderlich*'schen Hypothesen wirklich zu einer Vorstellung von dem Wesen, zumal den Stärkeverhältnissen, der mehrfachen Bindungen gelangt, welche mit den Thatsachen im Einklang ist, wird erst dann ganz deutlich, wenn man versucht, diese Verhältnisse auf Grund der *Wunderlich*'schen Annahmen zahlenmäßig zu berechnen. Für das Verhältniß der Festigkeit einer doppelten Bindung zu der Festigkeit einer dreifachen läßt sich diese Rechnung unter Zuhülfenahme sehr einfacher Voraussetzungen mit Leichtigkeit durchführen und liefert nicht unwahrscheinliche Verhältnißzahlen.

Die Bindung zweier gleicher oder verschiedenartiger Atome kann man sich, wie bemerkt, im Sinne der *Wunderlich*'schen Ausführungen bedingt denken durch anziehende Kräfte, welche zwischen den Bindestellen der einzelnen Atome auftreten. Die Stärke der Kraft, die zwischen je zwei Bindestellen wirksam ist, wird abhängen erstens von der Größe der specifischen Affinität beider Atome zu einander, und zweitens von dem Abstand der beiden Bindestellen. Da es sich bei den folgenden Betrachtungen nur um Anziehungen zwischen gleichartigen Atomen, Kohlenstoffatomen, handelt, so bleibt der Werth der ersten Größe in allen Fällen derselbe. Man kann daher die Stärke der Bindung zwischen

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 14, 762.

zwei Bindestellen zweier Kohlenstoffatome erstens proportional setzen einer constanten Größe, welche mit C bezeichnet werden möge. Macht man weiter die Annahme, daß die chemische Anziehungskraft innerhalb des sehr kleinen Bereiches ihrer Wirksamkeit dem allgemeinen Gesetze der Massenanziehung folge, und denkt man sich die Kraft einer Bindestelle in ihrem Schwerpunkt concentrirt, so erhält man, wenn s den Abstand der Schwerpunkte zweier Bindestellen von einander bezeichnet, für die Stärke der Bindung zwischen denselben — b — den Ausdruck

$$b = \frac{C}{s^2} .$$

Der Werth für die Gesammtstärke einer doppelten Bindung entspricht der Summe der beiden unter einander gleichen Werthe, welche sich für die Stärke der Bindung zwischen je einem Paar correspondirender Bindestellen berechnet, und in analoger Weise ergiebt sich die Stärke einer dreifachen Bindung.

Es handelt sich also nur darum, den Werth von s für diese beiden Fälle zu berechnen und durch ein gemeinsames Maß auszudrücken.

Man denke sich nun die Bindetetraëder zweier Kohlenstoffatome in der Lage, welche sie bei doppelter Bindung einnehmen, und setze der Einfachheit halber zunächst voraus, daß die Form der Atome mit der der Bindetetraëder zusammenfalle, letztere also ganz mit Masse erfüllt sind. Eine theilweise Durchdringung der beiden Bindetetraëder ist alsdann ausgeschlossen; im Falle größtmöglicher Annäherung der beiden Atome, der als der normale angesehen und hier ausschließlich betrachtet werden möge, haben also die beiden Tetraëder eine Kante gemeinsam.

Die nebenstehende Figur stelle einen Schnitt dar, der durch die vier in Betracht kommenden Bindeschwerpunkte D, E, G, H der beiden regulären Tetraëder gelegt ist. Die den beiden Tetraëdern gemeinsame Kante geht durch C und steht senkrecht auf der Ebene der Zeichnung.

B
E
H
α
C
F
G
D
A

Dann ist DE $= s_2$ der zu bestimmende Abstand. Als Maß aller Entfernungen möge die Länge der Tetraëderkanten a dienen.

Da die Bindeschwerpunkte identisch sind mit den Schwerpunkten der Tetraëderflächen, so findet man

$$DC = \frac{1}{3}\ AC = \frac{a}{6}\sqrt{3}.$$

Da ferner die beiden Tetraëder symmetrisch zu einander orientirt sind, so sind ihre correspondirenden Flächen unter einem Winkel

$$\sphericalangle\ ACB = \pi - \alpha$$

geneigt, wenn mit α der Flächenwinkel des regulären Tetraëders ($70^0\ 32'$) bezeichnet wird.

Dann ergiebt sich weiter aus der Figur

$$DE = s_2 = \frac{a}{3}\sqrt{3} \cdot \cos\frac{\alpha}{2}.$$

Die Kraft b_2, mit der zwei Bindestellen zusammengehalten werden, ist mithin

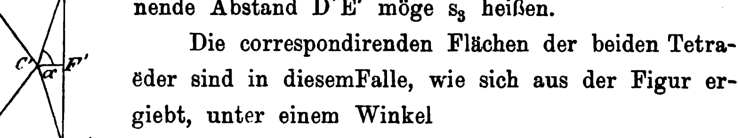
$$b_2 = \frac{C}{{s_2}^2} = \frac{3\,C}{a^2 \cdot \cos\frac{\alpha}{2}^2},$$

und die Stärke der gesammten doppelten Bindung — B_2 — ist gleichzusetzen

$$B_2 = 2 b_2 = \frac{6\,C}{a^2 \cdot \cos\frac{\alpha}{2}^2}. \qquad 1)$$

Im Fall der dreifachen Bindung berühren sich unter den oben gemachten Voraussetzungen die beiden Kohlenstofftetraëder in einer Ecke und sind so orientirt, daß ihre Seitenflächen an correspondirenden Stellen des Raumes liegen und gleiche Neigung gegen einander haben.

Die Figur zeigt einen Schnitt, der durch zwei correspondirende Bindeschwerpunkte, D′ und E′, und die gegenüberliegenden Tetraëderkanten gelegt ist. Der zu berechnende Abstand D′E′ möge s_3 heißen.



Die correspondirenden Flächen der beiden Tetraëder sind in diesemFalle, wie sich aus der Figur ergiebt, unter einem Winkel

$$\sphericalangle\ A'C'B' = 2\alpha$$

geneigt.

Weiter folgt aus der Figur

$$D'C' = \frac{a}{3}\sqrt{3}$$

und

$$D'E' = s_3 = \frac{2a}{3}\sqrt{3} \cdot \sin\alpha.$$

Die Stärke der Anziehung zwischen je zwei Bindestellen — b_3 — ist mithin

$$b_3 = \frac{C}{s_3{}^2} = \frac{3\,C}{4\,a^2 \cdot \sin\alpha^{\,2}}.$$

Daraus ergiebt sich für die Stärke der gesammten dreifachen Bindung — B_3 — der Ausdruck

$$B_3 = 3\,b_3 = \frac{9\,C}{4\,a^2 \cdot \sin\alpha^{\,2}}. \qquad 2)$$

Bezeichnet man die constante Größe $\frac{C}{a^2}$ mit K, setzt man ferner in die Gleichungen 1) und 2) für α seinen Werth — $\alpha = 70^0\ 32'$ — ein und berechnet dann den zahlenmäßigen Werth dieser Ausdrücke, so findet man

$$B_2 = 9.00\ K \text{ und } B_3 = 2.53\ K.$$

Daraus folgt das Verhältniß

$$B_2 : B_3 \doteq 3.56 : 1.$$

Unter den gemachten Voraussetzungen würde also die Stärke der doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome ungefähr $3^1/_2$ Mal so groß sein als die der dreifachen Bindung.

Zu anderen Werthen gelangt man naturgemäß, wenn man die Kohlenstoffatome nicht als tetraëdrische Gebilde auffaßt, sondern ihnen, wie *Wunderlich* vorschlägt, Kugelform beilegt. Bei beiden Arten der mehrfachen Bindung können sich alsdann die Bindetetraëder der Atome, die ja dann nur zum Theil mit Masse erfüllt sind, so weit gegenseitig durchdringen, bis in den Grenzfällen, die wiederum ausschließlich betrachtet werden mögen, die Massen der Atome sich in einem Punkt berühren. Auch für diese Annahmen läßt sich, unter denselben Voraussetzungen

wie oben, das Stärkeverhältniß zwischen doppelter und dreifacher Bindung leicht berechnen.

Hat das Kohlenstoffatom Kugelform, und denkt man sich die Segmente, welche in diesem Falle die Bindestellen darstellen, unendlich klein, d. h. punktförmig, so liegen dieselben in den Ecken eines der Kugel eingeschriebenen regulären Tetraëders.

Bei der doppelten Bindung berühren sich im angenommenen Falle die beiden Atome in einem Punkte ihrer Oberflächen, welcher symmetrisch zu zwei Ecken jedes Tetraëders liegt, die Ecken selbst befinden sich an correspondirenden Stellen des Raumes.

Die Figur stellt einen Schnitt dar durch die vier an der doppelten Bindung betheiligten Bindeschwerpunkte und die Schwerpunkte beider Atome. $AA' = BB' = s'_2$ ist der gesuchte Abstand.



Aus der Figur ergiebt sich ohne weiteres:

$$AA' = s'_2 = CC' - 2\,CD.$$

AC und BC sind Verbindungslinien der Ecken eines regulären Tetraëders mit dessen Schwerpunkt und schneiden sich also unter einem Winkel von $109^0\ 28'$. Folglich ist, wenn α wieder den Flächenwinkel des regulären Tetraëders ausdrückt,

$$\sphericalangle\, ACB = \sphericalangle\, A'C'B' = \pi - \alpha.$$

Bezeichnet man mit r den Radius des Kohlenstoffatoms, so ist

$$CD = r \cdot \sin\frac{\alpha}{2},$$

mithin

$$s'_2 = 2r\left(1 - \sin\frac{\alpha}{2}\right).$$

Um dieselben Maßeinheiten wie in den früheren Formeln zu haben, muß r durch a, d. h. durch die Länge der Kante des Bindetetraëders ausgedrückt werden.

Für diese Beziehung findet man den Ausdruck

$$r = \frac{a}{4}\sqrt{\frac{2}{3}},$$

und es ist mithin

$$s'_2 = \frac{a}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}\left(1 - \sin\frac{\alpha}{2}\right).$$

Daraus folgt für b'_2, die Kraft der zwischen zwei Bindestellen bestehenden Anziehung:

$$b'_2 = \frac{6\,C}{a^2\left(1 - \sin\frac{\alpha}{2}\right)^2}.$$

Für die Stärke der gesammten doppelten Bindung erhält man also in diesem Falle den Werth

$$B'_2 = 2\,b'_2 = \frac{12\,C}{a^2\left(1 - \sin\frac{\alpha}{2}\right)^2}. \qquad 3)$$

In ganz analoger Weise läßt sich die relative Stärke der dreifachen Bindung berechnen.

Die beiden Atome berühren sich in einem Punkte, welcher symmetrisch zu den drei Paaren von Bindestellen liegt, welche die Bindung vermitteln; die Bindestellen selbst liegen an correspondirenden Stellen des Raumes.

Die Figur zeigt einen Schnitt, welcher durch eines dieser Paare zusammengehöriger Bindestellen und durch die Schwerpunkte der Atome gelegt ist. Gleichfalls in dieser Ebene liegen die beiden an der dreifachen Bindung nicht betheiligten Bindestellen der beiden Atome, D und D'.

Es ist nun

$$\sphericalangle\, DCA = \sphericalangle\, D'C'A' = \pi - \alpha$$

und

$$\sphericalangle\, ACB = \sphericalangle\, A'C'B' = \alpha.$$

Ferner gilt für die gesuchte Entfernung $AA' = s'_3$

$$s'_3 = 2r - 2\,BC = 2r\,(1 - \cos\alpha),$$

oder, wenn für r der oben gegebene Werth eingesetzt wird,

$$s'_3 = \frac{a}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}\,(1 - \cos\alpha).$$

Es ist demnach die Anziehungskraft zwischen zwei Bindestellen

$$b'_3 = \frac{6\,C}{a^2\,(1 - \cos\alpha)^2}.$$

Die Gesammtstärke der dreifachen Bindung aber ergiebt sich zu

$$B'_3 = 3\,b'_3 = \frac{18\,C}{a^2\,(1-\cos\alpha)^2}. \qquad 4)$$[1]

Setzt man wieder $\frac{C}{a^2} = K$, und berechnet die Zahlenwerthe der Ausdrücke für B'_2 und B'_3, so findet man

$$B'_2 = 67.19\ K$$

und

$$B'_3 = 40.58\ K.$$

Daraus folgt das Verhältniß:

$$B'_2 : B'_3 = 1.65 : 1.$$

Man sieht aus diesen Zahlen erstens, daß bei Annahme kugelförmiger Kohlenstoffatome die Festigkeit der doppelten und dreifachen Bindung eine erheblich größere sein wird, als wenn diese Atome die Gestalt eines Tetraëders besitzen, und zweitens, daß in diesem Falle der Unterschied in der Stärke zwischen doppelter und dreifacher Bindung weniger bedeutend sein wird als in dem zuerst betrachteten Falle.

Ein zahlenmäßiger Vergleich bezüglich der relativen Stärke der einfachen Bindung läßt sich, wie leicht ersichtlich, nicht durchführen; doch leuchtet es ein, daß unter den angenommenen Verhältnissen die doppelte Kohlenstoffbindung auf keinen Fall doppelt so stark wie eine einfache Bindung sein kann.

Die gefundenen Zahlenverhältnisse sind natürlich ganz willkürlich; dieselben haben nur dann Geltung, wenn die Kohlenstoffatome wirklich

---

[1]) Für den Fall, daß man die Atome als Kugeln betrachtet, erscheint es natürlicher, die abgeleiteten Beziehungen nicht durch Größen, welche dem Bindetetraëder entnommen sind, auszudrücken, sondern durch den Radius des Atoms r und die Größe des Winkels φ, den seine „Axen“ (vgl. S. 19) mit einander bilden.

Man hat

$$a = 4\,r\sqrt{\frac{3}{2}}$$

und

$$\alpha = \pi - \varphi.$$

Setzt man diese Werthe in die Gleichungen 3) und 4) ein, so gehen dieselben in folgende Ausdrücke über:

$$B'_2 = \frac{C}{2\,r^2\,(1-\cos\varphi)^2} \qquad 5)$$

und

$$B'_3 = \frac{3\,C}{4r^2\,(1+\cos\varphi)^2}. \qquad 6)$$

genau eine der im Vorstehenden angenommenen Formen besitzen, wenn zweitens die Atome sich bei gegenseitiger Bindung einander stets so nahe kommen, daß ihre Massen sich berühren, wenn endlich drittens die Wirkung der chemischen Affinität wirklich proportional dem Quadrat der Entfernung abnimmt.

Das Eine aber lassen die angegebenen Zahlen erkennen, — und das ist das Wesentliche — daß nämlich gemäß den *Wunderlich*'schen Vorstellungen eine doppelte Bindung nicht gleich der Summe von zwei einfachen sein kann, und eine dreifache Bindung schwächer ist als eine doppelte. Dieses Ergebniß bleibt unberührt, wenn man auch bezüglich der Wirkung der Verwandtschaftskraft abweichende Annahmen macht, so lange man nur an der *Wunderlich*'schen Grundanschauung fest hält[1]. Wesentlich ist, daß jenes Verhältniß im allgemeinen bestehen bleibt, wenn auch der zahlenmäßige Werth sich ändern mag.

Der Zweck dieser Betrachtungen war, zu zeigen, daß man auf Grund der *Wunderlich*'schen Speculationen, welche auf höchst einfachen Voraussetzungen über die räumliche Natur des Kohlenstoffatoms beruhen, durch weitere einfache Annahmen zu Vorstellungen von dem Wesen der mehrfachen Bindungen gelangt, welche sich den Thatsachen gut anpassen. Es scheint mir dies ein besonderer Vorzug der *Wunderlich*'schen Anschauungsweise zu sein, welche mehr Aufmerksamkeit und Anerkennung verdienen dürfte, als sie bisher im allgemeinen gefunden hat.

So viele werthvolle und fruchtbare Gedanken die *Wunderlich*'schen Betrachtungen über die räumliche Configuration der Molecüle auch ent-

[1]) Nimmt man z. B. an, daß die von den Bindestellen ausgehenden Kräfte nicht nach allen Richtungen des Raumes, sondern nur nach einer bestimmten — etwa senkrecht zur Ebene der Bindestelle — wirken, aus dieser jedoch abgelenkt werden können, so gelangt man zu ähnlichen Resultaten, nur erscheint das Stärkeverhältniß bedeutend zu Gunsten der doppelten, zu Ungunsten der dreifachen Bindung verschoben. Man kann sich nämlich dann die anziehenden Kräfte in je zwei Componenten zerlegt denken, von denen die eine in die Richtung der Geraden fällt, welche zwei correspondirende Bindeschwerpunkte mit einander verbindet, während die andere senkrecht dazu steht. Nur die erste Componente ist als wirksam zu betrachten, der Werth derselben ist jedoch, wie man leicht einsieht, bei der doppelten Bindung größer als bei der dreifachen; der Stärkeunterschied beider Bindungsarten wird hierdurch also noch vergrößert. Wie bedeutend dieser Einfluß ist, davon kann man sich leicht auf rechnerischem Wege überzeugen.

hielten, so vermochten dieselben doch nicht, wohl hauptsächlich wegen ihrer abstracten Form, in weiteren Kreisen Interesse für stereochemische Betrachtungen und Anschauungen zu erwecken. Dieses Verdienst gebührt vielmehr unbestrittenermaßen *Johannes Wislicenus*, dessen große Arbeit „über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molecülen" im Jahre 1887 erschien[1]). *Wislicenus* legte in dieser Veröffentlichung eingehend dar, welche Bedeutung die *van 't Hoff-Le Bel*'schen Ideen, besonders die ganz vernachlässigte Lehre von der räumlichen Isomerie ungesättigter Körper für die Weiterentwicklung der Structurlehre besitzen, und zeigte, daß auf diesem Wege nicht nur die wenigen, schon von den genannten Forschern besprochenen Isomeriefälle, sondern zahlreiche weitere räthselhafte Isomerien ungesättigter Verbindungen von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus betrachtet und erklärt werden können. Der Hauptwerth der *Wislicenus*'schen Abhandlung liegt jedoch nicht in der Darlegung, daß jene Theorie die Möglichkeit der formellen Erklärung derartiger Isomerien bietet. Bedeutungsvoller und wirksamer noch war der Umstand, daß in dieser Arbeit zum ersten Male an der Hand eines sorgfältig zusammengetragenen Materiales der Nachweis geführt wurde, wie bei consequenter Anwendung der *van 't Hoff-Le Bel*'schen Theorie, unter Zuziehung gewisser Hülfsvorstellungen, die den einzelnen Isomeren zukommenden Configurationen wirklich ermittelt werden können, und wie ferner auch alle Bildungsweisen, Reactionen, Uebergänge in einander, kurz das gesammte chemische Verhalten der „geometrischen" Isomeren begriffen und verständlich gemacht werde.

Hierzu mußte *Wislicenus*, wie eben bemerkt, die *van 't Hoff*'schen Sätze durch einige weitere Annahmen ergänzen.

Geht eine Verbindung mit einer dreifachen Bindung zweier Kohlenstoffatome

$$\begin{array}{c} a \\ | \\ C \\ ||| \\ C \\ | \\ a \end{array}$$

---

[1]) Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molecülen u. ihre Bestimmung in geometrisch isomeren Verbindungen. Leipzig. Bei S. Hirzel. 1. Aufl. 1887. 2. Aufl. 1889.

durch einfache Addition zweier einwerthiger Atome oder Gruppen b b in einen Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung über, so kann hierbei nach *Wislicenus* nur die „plansymmetrische“ Configuration

a.C.b
||
a.C.b

entstehen, nicht aber die „centrisymmetrische“

a.C.b [1])
||
b.C.a.

Es ist dies weniger eine neue Annahme, als vielmehr eine directe Folgerung aus der *van 't Hoff*'schen Theorie, deren Zulässigkeit und Richtigkeit ohne Weiteres einleuchtet. Damit ist ein Mittel gewonnen, in einzelnen Fällen die Stellung der Substituenten in stereochemisch isomeren Körpern mit doppelter Bindung zu bestimmen.

Weit wichtiger sind die Annahmen, welche *Wislicenus* über das Wesen der einfachen Bindung zweier Kohlenstoffatome und das Verhalten der mit den Kohlenstoffatomen verbundenen Elemente und Radicale macht.

Es wurde bereits erwähnt, daß *van 't Hoff* sich über diesen Punkt in verschiedenem Sinne geäußert hat, indem er ursprünglich fortdauernde, unbeschränkte Rotation zweier einfach verbundener Kohlenstoffatome um die Axe ihrer gemeinsamen Valenz voraussetzte, später aber die Ansicht aussprach, daß in Folge der chemischen Einwirkung der mit den Kohlenstoffatomen verbundenen Gruppen eine bestimmte Gleichgewichtslage des Systems herbeigeführt werde. Der Wichtigkeit halber möge die letztere Stelle hier im Original folgen [2]):

„La difficulté (de la prévision d'une isomérie sans fin) disparaît d'un seul coup en tenant compte de l'action mutuelle que doivent exercer les groupes R et les groupes R_1 unis à chacun des deux atomes de carbones combinés. En effet, si cette action dépend, comme d'ailleurs toute force connue, de la distance et de la nature des groupes en question, il n'y aura parmi les positions possibles qu'une seule qui correspond à l'état de stabilité!“

Die Auffassung von *Wislicenus* [3]) vermittelt zwischen diesen beiden

---

[1]) Vgl. *Wislicenus* a. a. O. S. 13.
[2]) Dix années . . . S. 52—53.
[3]) a. a. O. S. 14 ff.

Ansichten und verschmilzt dieselben. Nach ihm befinden sich zwei durch einfache Bindung verknüpfte Kohlenstoffsysteme, so lange die sechs mit denselben verbundenen Atome oder Radicale von gleicher Art sind, in Folge von Wärmestößen in andauernder Rotation, welche von beiden Systemen, in gleicher oder entgegengesetzter Richtung, mit gleicher oder verschiedener Geschwindigkeit ausgeführt werden kann. Besitzen jedoch die Substituenten verschiedene chemische Natur, so werden dieselben in der Weise aufeinander einwirken, daß die ungleichartigen sich einander zu nähern suchen. Es treten somit richtende Kräfte in dem Molecül auf, unter deren Einfluß die beiden Kohlenstoffsysteme durch Drehung gegen einander in diejenige Lage gebracht werden, bei welcher die mit den größten Affinitäten auf einander wirkenden Atome oder Radicale sich in größter Nähe befinden. Die diesem Zustand entsprechende Gleichgewichtslage nennt *Wislicenus* die „begünstigte" Configuration des Molecüls. Die Stabilität dieser Gleichgewichtslage hängt unter übrigens gleichen Umständen von der Stärke der richtenden Affinitäten ab; sie ist jedoch in keinem Falle eine absolut stabile. Wenn auch schwächere Wärmestöße nur Oscillationen des Systems um die Gleichgewichtslage hervorzurufen im Stande sind, so wird doch durch stärkere Stöße der Einfluß der richtenden Kräfte aufgehoben, und die Rotation der Einzelsysteme um ihre gemeinsame Axe ermöglicht werden. „In einem Molecularaggregate müssen daher bei genügend hoher Temperatur immer Configurationen vorkommen, welche den größten Anziehungen nicht entsprechen. Ihre Zahl wird mit steigender Mitteltemperatur der Masse wachsen. Stets aber werden die durch die stärksten anziehenden Kräfte bedingten Lagen die bevorzugteren und selbst bei hoher Temperatur in größerer Anzahl vorhanden sein, als jede der nur durch Wärmestöße veranlaßten Configurationen"[1]).

Die Annahme von *Wislicenus*, daß in einem Molecül auch die nicht in directer Bindung mit einander befindlichen Atome chemisch anziehend auf einander wirken können, darf schon an und für sich als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden. Dieselbe wird überdies durch eine große Reihe von Thatsachen gestützt und fast zur Gewißheit gemacht; besonders hervorzuheben ist in dieser Beziehung der sogenannte orientirende Einfluß, welchen erfahrungsgemäß zumal in Benzolderivaten gewisse Atome und Radicale auf die Stellung weiterer Substituenten ausüben.

---

[1]) *Wislicenus* a. a. O. S. 16.

Der richtende Einfluß der Affinitäten der einzelnen Atome und Gruppen im Molecül, die Abhängigkeit dieses Factors von der Temperatur und ähnliche Umstände werden von *Wislicenus* systematisch und consequent in Rücksicht gezogen und zur Ermittelung der Configuration der einzelnen stereochemisch isomeren Verbindungen verwerthet. Gerade hierin liegt die charakteristische und erfolgreiche Vertiefung, welche die *Le Bel-van 't Hoff*'sche Theorie durch *Wislicenus* erfahren hat. Erst mit Hülfe dieser Vorstellungen war es möglich, erwünschte Klarheit in die verwickelten Beziehungen zu bringen, welche in der Regel zwischen räumlich isomeren Körpern und deren Derivaten zu bestehen pflegen. Zumal die zahlreichen Uebergänge geometrisch isomerer Verbindungen in einander konnten auf Grund der *Wislicenus*'schen Anschauungen zum ersten Male einheitlich aufgefaßt und als gesetzmäßig verlaufende Reactionen erkannt werden, wie von *Wislicenus* an einer größeren Reihe von Beispielen nachgewiesen wurde.

Im Gegensatz zu *v. Baeyer*, welcher in erster Linie aus dem Studium der Kohlenstoffverbindungen mit ringförmiger Bindung Aufklärung über die räumliche Anordnung der Atome zu gewinnen hoffte, wandte sich *Wislicenus* vor allem der Untersuchung der Aethylenderivate, zumal der ungesättigten fetten Mono- und Dicarbonsäuren zu, da ihm der einfachere Bau dieser Verbindungen für das Verständniß und die Erklärung geringere Schwierigkeiten zu bieten versprach.

Indessen beschränkte *Wislicenus* seine Speculationen nicht ausschließlich auf das genannte Gebiet, sondern zog auch andere Erscheinungen in den Kreis seiner Betrachtungen.

So erläuterte er z. B. die Neigung der β-halogensubstituirten Fettsäuren, Halogenmetall und Kohlensäure abzuspalten, vom Standpunkt der *van 't Hoff*'schen Theorie aus; ebenso die Leichtigkeit, mit welcher γ-Oxyfettsäuren Lactone bilden, sowie die Anhydridbildung der zweibasischen Säuren, deren Carboxylgruppen sich an benachbarten Kohlenstoffatomen befinden.

Bemerkt sei dabei, daß auch *Graebe*, *Hjelt* und vor allem *v. Baeyer* bereits früher ähnliche Gedanken ausgesprochen hatten.

Nachdem *Wislicenus* in seiner erwähnten Arbeit über die Anordnung der Atome im Raume einen Ueberblick über die bekannten, abnormen Isomeriefälle ungesättigter Körper gegeben und dieselben erklärt

hatte, galt es, die Richtigkeit der zum Theil rein theoretischen Erörterungen durch den Versuch zu beweisen.

Zu diesem Zweck hat *Wislicenus*[1]) im Laufe der letzten Jahre gemeinschaftlich mit mehreren Schülern eine Reihe ausgedehnter und sehr sorgfältig durchgearbeiteter Experimentaluntersuchungen ausgeführt, deren Gegenstand einzelne stereochemische Probleme bilden, wie z. B. die Frage nach der Configuration der beiden Crotonsäuren, der Fumar- und Maleïnsäure u. a. Die Ergebnisse dieser Arbeiten entsprechen den *Wislicenus*'schen Voraussetzungen zum Theil in wahrhaft überraschender Weise bis in die kleinsten Einzelheiten, wenn auch andrerseits manche Schwierigkeiten nicht völlig aus dem Wege geräumt werden konnten.

Jedenfalls haben diese Untersuchungen in glänzender Weise die Zweckmäßigkeit und Fruchtbarkeit der *Le Bel-van 't Hoff*'schen Ideen bewiesen und denselben, sowie überhaupt der stereochemischen Theorie, zu neuem Leben und, wie man wohl annehmen darf, dauerndem Ansehen verholfen. Dafür spricht deutlich der nachhaltige Einfluß der *Wislicenus*'schen Arbeiten, welcher in der chemischen Litteratur unverkennbar zu Tage tritt. Indessen ist die Anerkennung der Ideen von *van 't Hoff, Le Bel* und *Wislicenus* keine allgemeine. Zum Theil freilich richten sich die Einwendungen nur gegen Einzelheiten, zumal der *Wislicenus*'schen Ausführungen, zum Theil aber wird von den Gegnern die stereochemische Theorie im Princip verworfen.

Zu denjenigen Chemikern, welche sich gegen die *van 't Hoff-Le Bel*'sche Lehre gänzlich ablehnend verhalten, gehört in erster Linie *Arthur Michael.* Allerdings ist auch dieser Forscher, theilweise auf Grund eigener Untersuchungen über die merkwürdigen Isomeriefälle in der Zimmtsäurereihe, zu der Ueberzeugung gelangt, daß zur Erklärung dieser und analoger Isomerien die *Kekulé*'sche Structurtheorie nicht ausreicht. Indessen hält er den Versuch, diese Thatsachen durch Einführung räumlicher Vorstellungen verständlich zu machen, für verfehlt, freilich ohne bis jetzt in der Lage zu sein, seinerseits eine andere Erklärung für diese Erscheinungen liefern zu können. *Michael* begnügt sich daher vorläufig damit, derartige Körper als „alloïsomere" Verbindungen zu bezeichnen und folgende Sätze aufzustellen:[2])

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 246; 52; 248, 1, 281; 250, 224.

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 20, 556.

„I. Körper, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, können in zwei chemisch verschiedenen — alloïsomeren — Formen existiren, und eine von diesen kann in zwei physikalischen Modificationen auftreten, die sich gegen polarisirtes Licht verschieden verhalten."

„II. Körper, die zwei einfach ungesättigte, an einander gebundene Kohlenstoffatome, die mit verschiedenartigen Gruppen verbunden sind, enthalten, können in zwei alloïsomeren Formen existiren."

In einer Anmerkung zu diesen Thesen weist *Michael* ferner auf die „sehr nahe liegende Möglichkeit" hin, daß auch solche ungesättigte Verbindungen, in denen nur ein Kohlenstoffatom mit zwei verschiedenen Radicalen verbunden ist, also Körper von dem Typus abC $=$ Cc_2, in zwei alloïsomeren Formen auftreten können. Eine räumliche Isomerie ist bei derartigen Verbindungen nach der *van 't Hoff*'schen Theorie bekanntlich nicht möglich, und thatsächlich liegen auch bis jetzt keine Anzeichen für die Existenz derartiger Körper vor.

Diesen Sätzen hat *Michael* später[1]) eine Reihe weiterer hinzugefügt, die jedoch nur gewisse bei „alloïsomeren" Körpern beobachtete Gesetzmäßigkeiten zum Ausdrucke bringen sollen und keinen theoretischen Schlußfolgerungen zur Grundlage dienen.

Michael's Haupteinwand gegen die *Le Bel-van 't Hoff*'sche Theorie besteht darin, daß in derselben „nicht genügend zwischen physikalischer und chemischer Isomerie unterschieden wird". „Es scheint mir", sagt *Michael*[2]), „eine sehr bedenkliche Annahme, daß die Constitution von Körpern, die sich nur durch eine einzige optische Eigenschaft unterscheiden, auf die nämliche Weise erklärt werden soll, als die Constitution von Körpern, die ganz verschiedene chemische Eigenschaften haben, umsomehr, da man nun weiß, daß die Natur jener optischen Eigenschaften von dem Lösungsmittel, sogar von der Concentration der Lösung abhängig ist.".

Demgegenüber hat *Wislicenus*[3]) bereits darauf hingewiesen, daß auch die optisch isomeren Körper gewisse kleine chemische Verschiedenheiten aufweisen. Aber selbst angenommen, daß diese Verbindungen sich wirklich nur durch physikalische Eigenschaften von einander unter-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] 38, 5.

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 20, 555.

[3]) Ueber die räumliche Anordnung . . ., S. 5, Anm.

schieden, so würde dieser Umstand doch kein Argument gegen die Richtigkeit der *van 't Hoff*'schen Theorie liefern. Denn daß die Isomerien von der Art der Rechts- und Linksweinsäure einerseits und von der Art der Fumar- und Maleïnsäure andererseits von *van 't Hoff* „auf die nämliche Weise" erklärt werden, wie *Michael* behauptet, ist keineswegs der Fall. In den Molecülen von zwei nur durch entgegengesetzte optische Activität verschiedenen Substanzen haben die einzelnen Atome und Gruppen, abgesehen von dem Unterschied von Rechts und Links, genau dieselbe Lage zu einander, vor allem ist die gegenseitige Entfernung der einzelnen Substituenten in beiden Fällen dieselbe. Es herrscht also in den Molecülen beider Isomeren derselbe Zustand chemischen Gleichgewichts und daraus folgt nach allgemeiner Anschauung, daß solche Körper voraussichtlich auch bei allen Reactionen ein gleiches chemisches Verhalten zeigen werden. Im Gegensatze dazu lassen die räumlichen Formeln, z. B. der Fumar- und Maleïnsäure, erkennen, daß die Anordnung der Substituenten in ihren Molecülen eine wesentlich verschiedene ist, daß diese Körper eine verschiedene räumliche Constitution besitzen. Demgemäß ist von denselben auch ein ungleiches chemisches Verhalten zu erwarten, wie es thatsächlich der Fall ist. Beide Arten von Isomerien sind von verschiedener Ordnung, und ganz entsprechend ist auch der Unterschied der beiderseitigen Formelpaare von verschiedener Ordnung.

In der deutschen Ausgabe der ersten Broschüre *van 't Hoff*'s ist allerdings der eben entwickelte Unterschied noch nicht hervorgehoben, vielmehr wird dort beiden Arten isomerer Körper Gleichheit des chemischen Charakters zugeschrieben[1]).

Um so deutlicher und nachdrücklicher weist dagegen *van 't Hoff* in seiner zweiten Broschüre auf die Verschiedenheit dieser Verhältnisse hin[2]):

„Caractère général de l'isomérie prévue dans le cas des carbones à liaison double. Il s'agit d'abord de relever la nature de l'isomérie en question, parce qu'il faut s'attendre sous ce rapport à une différence marquée en comparant l'isomérie nouvelle avec celle qui résulte de la présence de carbone asymmétrique . . . Si ces traits

---

[1]) *van 't Hoff-Herrmann,* S. 19.
[2]) Dix années . . . S. 73.

distinctifs (dissymmétrie, entantiomorphie etc.) ne se présentent pas, il y a lieu en revanche de s'attendre à une différence assez profonde dans les autres propriétés des deux isomères. L'identité complète qu'offraient sous ce rapport les composés actifs en sens opposé et qui était en plaine concordance avec l'égalité de toutes les dimensions qu'on supposait dans leurs molécules, par cette raison même sera défaut ici, où il y a lieu de présumer, d'une part, une différence dans les propriétés physiques en général . . ., comme d'autre part il y a lieu de s'attendre à une différence dans les propriétés chimiques, dans la stabilité, dans la chaleur de formation etc."

Nach diesen Ausführungen kann *Michael van 't Hoff* nicht mehr vorwerfen, daß derselbe angenommen habe, verschiedene stereochemische Configurationen einer Verbindung unterschieden sich allein durch ihre physikalischen Eigenschaften[1]), und sein principieller Einwand gegen die *van 't Hoff-Le Bel*'sche Theorie erscheint hinfällig. —

Zahlreich sind die Versuche verschiedener Forscher, die auffallende Isomerie einzelner ungesättigter Verbindungen auf Grund der *Kekulé*'schen Structurtheorie zu erklären. Es sei hier nur erinnert an die Bemühungen von *Roser*[2]), *Anschütz*[3]) und *Erlenmeyer*[4]), die Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure, sowie der verschiedenen Monobromzimmtsäuren zu deuten, ohne räumliche Vorstellungen hereinzuziehen.

Es seien hier nicht im Einzelnen die Bedenken hervorgehoben, welche den verschiedenen Erklärungsversuchen entgegenstehen; das Mißliche derselben erhellt bereits aus einer allgemeinen Betrachtung. Bedenkt man nämlich, daß die hier in Rede stehenden räthselhaften Isomerien bei ganz verschiedenartigen Körpern: halogensubstituirten Kohlenwasserstoffen, einbasischen Säuren, zweibasischen Säuren und den Substitutionsproducten dieser Säuren, bei Körpern der Fettreihe wie bei aromatischen Substanzen beobachtet worden sind, und erwägt man ferner, daß allen diesen Verbindungen ein gemeinsames Merkmal eigenthümlich ist, nämlich eine doppelte Kohlenstoffverbindung, so liegt für den unbefangenen Beurtheiler die Vermuthung und der Schluß nahe, daß das Vorhandensein dieser

---

[1]) *Michael*, Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 39.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 15, 2347; Ann. Chem. Pharm. 220, 270.
[3]) Ber. d. D. chem. Ges. 20, 1388; Ann. Chem. Pharm. 239, 161.
[4]) Ber. d. D. chem. Ges. 19, 1936.

doppelten Bindung in ursächlichem Zusammenhange stehe mit dem Auftreten derartiger Isomerien. Wollen die Gegner stereochemischer Anschauungen diese Verhältnisse erklären, so sind sie gezwungen, bei jeder der angeführten Körperklassen zu anderen, künstlichen Annahmen ihre Zuflucht zu ergreifen, während die *van 't Hoff*'sche Auffassung von dem diesen Verbindungen Gemeinsamen ausgeht und die verschiedenen Isomeriefälle in einheitlicher Weise zu deuten vermag. —

Kann man den gegen das gesammte Lehrgebäude der Stereochemie erhobenen Einwürfen nicht so viel Gewicht beimessen, daß man etwa die Grundlagen dieses Systems für erschüttert ansehen müßte, so ist es etwas anderes mit der Kritik, welche sich gegen einzelne Folgerungen aus dieser Theorie richtet, zumal gegen eine Reihe von Annahmen, welche *Wislicenus* in seinen Arbeiten zur Deutung verschiedener Vorgänge gemacht hat. Wer die Fülle von Thatsachen überblickt, welche *Wislicenus* in seinen verschiedenen stereochemischen Arbeiten einer Besprechung unterwirft und im Sinne der *Le Bel-van 't Hoff*'schen Theorie zu erklären sucht, den wird es nicht Wunder nehmen, neben zahlreichen, äußerst treffenden und einleuchtenden Deutungen auch weniger glückliche zu finden, denen er nicht zuzustimmen vermag.

Diese Kritik ist bislang fast ausschließlich von Seiten *Michael*'s [1]) erfolgt und richtet sich gegen eine große Reihe von Punkten der *Wislicenus*'schen Ausführungen. Man kann sich, meiner Ansicht nach, nicht der Ueberzeugung verschließen, daß *Michael*'s Ausstellungen mehrfach begründet erscheinen, und *Wislicenus* selbst hat die Berechtigung gewisser Theile dieser Kritik anerkannt, so besonders derjenigen, welche sich auf die Deutung der Isomerieverhältnisse in der Zimmtsäurereihe beziehen. [2]) Es ist hier nicht der Ort, auf eine Discussion der *Wislicenus*'schen Ansichten in jedem besonderen Falle, sowie auf die *Michael*'schen Einwendungen ausführlich einzugehen, zumal vielfach zur Aufklärung der betreffenden Verhältnisse noch weitere Versuche nöthig sind, die zum Theil *Wislicenus* bereits in Aussicht gestellt hat. Nur ein regelmäßig wiederkehrendes Erklärungsprincip von *Wislicenus*, welches in seiner Anwendung

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] 38, 6 und 40, 29. Vgl. auch die Antikritik von *Wislicenus*, Ann. Chem. Pharm. 248, 342.

[2]) *Wislicenus*, Ann. Chem. Pharm. 248, 354; vgl. auch „Ueber die räumliche Anordnung", 2. Aufl., S. 79.

mehrfach zu Bedenken Anlaß giebt, möge seiner allgemeinen Bedeutung wegen hier kurz erörtert werden.

Um den Verlauf gewisser Reactionen, zumal den Uebergang einer Configuration in die isomere zu erklären, nimmt *Wislicenus* häufig an, daß die ursprüngliche Substanz zunächst durch Addition von Wasserstoff, Wasser, Halogen oder Halogenwasserstoffsäure vorübergehend in eine gesättigte Verbindung übergeführt wird. Dieses Zwischenproduct geht unter dem Einfluß der richtenden Kräfte der Substituenten durch Drehung in eine neue, die begünstigte, Configuration über. Werden nun die aufgenommenen oder äquivalente Bestandtheile wieder abgespaltet, so entsteht ein Isomeres der Ausgangssubstanz, in dem die Substituenten eine andere räumliche Lagerung besitzen.

Das Princip, welches dieser Art der Erklärung zu Grunde liegt, leuchtet ein; im einzelnen setzt jedoch *Wislicenus* vielfach Reactionen voraus, die wenig wahrscheinlich sind und thatsächlich noch nicht beobachtet worden sind. Zum Theil mögen freilich dergleichen Reactionen bisher übersehen worden sein und werden sich bei einem sorgfältigen Studium nachweisen lassen. So scheint z. B. die Fähigkeit des Tolandibromürs vom Schmelzpunkt $200^0 - 205^0$, Brom zu addiren, welche von *Wislicenus* [1]) zur Erklärung der Bildung des isomeren Bromürs angenommen, bis jetzt aber von anderer Seite bestritten wurde, neuerdings von *Wislicenus* experimentell nachgewiesen worden zu sein [2]).

Aber es giebt andere Fälle, in denen eine derartige befriedigende Lösung der Schwierigkeit ausgeschlossen erscheint. So hat *Michael* [3]) z. B. auf die Schwierigkeiten hingewiesen, welche die Erklärung der Umwandlung von Maleïnsäure durch Bromwasserstoffsäure in Fumarsäure bietet. Nach *Wislicenus* soll hierbei zunächst durch Addition von Bromwasserstoffsäure als Zwischenglied Monobrombernsteinsäure entstehen, welche nach Drehung in die begünstigte Configuration wieder ein Molecül Bromwasserstoff verliert und Fumarsäure liefert [4]). Diese Umwandlung kann jedoch von gesättigter Bromwasserstoffsäure in der Kälte bewirkt

---

[1]) Ueber die räuml. Anordnung ... S. 25—26.

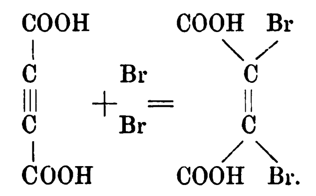
[2]) Ibid. 2. Aufl., S. 78.

[3]) Journ. f. prakt. Chemie [2] 38, 21. — Vgl. auch *Anschütz,* Ann. Chem. Pharm. 254, 173 ff.

[4]) Ueber die räuml. Anordnung ... S. 30.

werden, man müßte also annehmen, daß die vorübergehend gebildete Brombernsteinsäure in der Kälte bei Gegenwart von überschüssiger concentrirter Bromwasserstoffsäure Bromwasserstoff abzuspalten vermag. Erscheint diese Voraussetzung schon an und für sich gewagt, so wird ihre Zulässigkeit noch zweifelhafter, wenn man bedenkt, daß die wässerige Lösung der Brombernsteinsäure sogar längere Zeit gekocht werden kann, ehe eine Zersetzung eintritt, bei gewöhnlicher Temperatur aber völlig beständig ist. Verschärft wird dieser Widerspruch noch dadurch, daß *Wislicenus* in einem ganz analogen Fall [1]) es selbst für natürlich hält, daß die durch Bromwasserstoffanlagerung aus der Citraconsäure entstandene Monobrombrenzweinsäure bei Gegenwart gesättigter Bromwasserstoffsäure nicht in der Lage ist, Bromwasserstoff abzugeben.

Mit Hülfe ähnlicher Annahmen sucht *Wislicenus* unter anderem auch die Bildung von Dibromfumarsäure bei der Anlagerung von Brom an Acetylendicarbonsäure verständlich zu machen [2]). Wäre der erwähnte Vorgang eine glatte Reaction, so würde er den Voraussetzungen von *Wislicenus* direct widersprechen, denn aus der Acetylendicarbonsäure sollte bei der Addition von Brom die „plansymmetrische" Dibrommaleïnsäure entstehen:



Nun hat allerdings *Wislicenus* nachgewiesen, daß der Proceß durchaus keinen einfachen Additionsvorgang, sondern eine recht verwickelte Reaction darstellt. Die Einwirkung des Broms findet nämlich in Gegenwart von Wasser statt; es wird Bromwasserstoff gebildet, und dieser ist von wesentlichem Einfluß auf den Verlauf der Reaction. Eine eingehende Untersuchung sämmtlicher Reactionsproducte und eine möglichst genaue Bestimmung, wie das Mengenverhältniß derselben sich mit der Quantität des bei der Reaction anwesenden Wassers ändert, führte *Wislicenus* zu folgender Auffassung des Vorganges:

---

[1]) Ueber die räuml. Anordnung ... S. 39.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 246, 53 ff.

Die Acetylendicarbonsäure addirt statt des Broms vorzugsweise den entstandenen Bromwasserstoff und bildet Monobrommaleïnsäure, welche zum größten Theil weiter in Monobromfumarsäure übergeht. Diese beiden Säuren addiren Brom, die auf diese Weise gebildete Tribrombernsteinsäure aber liefert durch Bromwasserstoffabspaltung Dibromfumarsäure. Daneben geht ein geringerer Theil der Acetylendicarbonsäure durch Aufnahme von Brom in Dibrommaleïnsäure über, welche Bromwasserstoff addirt und somit gleichfalls in Tribrombernsteinsäure und weiter in Dibromfumarsäure übergeht.

Gegen diese Ausführungen lassen sich mehrfach ähnliche Einwände erheben wie oben. Dies ist zunächst der Fall bezüglich der Erklärung, welche *Wislicenus* [1]) für den Uebergang der Brommaleïnsäure bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure in Bromfumarsäure giebt, wie *Michael* [2]) bereits eingehend dargelegt hat.

Wenn man aber auch der Ansicht von *Wislicenus* in dieser Frage beitritt und über einige weitere, mehr nebensächliche Punkte hinwegsieht, so bleibt doch eine Hauptschwierigkeit bestehen. Die Entstehung der Dibromfumarsäure aus der Acetylendicarbonsäure beruht nach der *Wislicenus*'schen Deutung vor allem auf der Möglichkeit, daß Tribrombernsteinsäure bei Anwesenheit von Bromwasserstoffsäure in die genannte Säure überzugehen vermag. Diese Voraussetzung steht jedoch nicht im Einklang mit unseren bisherigen Erfahrungen, denn selbst in verdünnter wässeriger Lösung ist die Tribrombernsteinsäure nach den eigenen Versuchen von *Wislicenus* [3]) vollkommen beständig.

Die Annahme, solche vorübergehend existirende Zwischenproducte könnten andere Eigenschaften besitzen, als die betreffenden Körper im gewöhnlichen Zustande zeigen, kann nicht als eine Lösung der Schwierigkeit bezeichnet werden. Es mag dies in einzelnen Fällen unter besonderen Umständen zutreffen, im allgemeinen wird man jedoch jenen Producten nur ihre sonst bekannten Eigenschaften zuschreiben dürfen. So lange daher nicht der experimentelle Nachweis geliefert ist, daß die besprochenen abnormen Reactionen unter gewissen Bedingungen wirklich eintreten, können, meiner Ansicht nach, die besprochenen und andere analoge Fälle nicht

---

[1]) Ueber die räuml. Anordnung . . S. 33.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie [2] 38, 22.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 246, 90.

als völlig aufgeklärt betrachtet werden. Die Annahme solcher Reactionen seitens *Wislicenus'* bietet daher wohl einen werthvollen Hinweis darauf, wie man vielleicht die betreffenden Umwandlungen dereinst im Sinne der *Le Bel - van 't Hoff*'schen Theorie erklären können wird, vorläufig lassen sich jedoch diese Vorgänge nur sehr bedingt als Beweismittel für die Richtigkeit dieser Theorie verwerthen. —

Im übrigen wirft *Michael* in seiner Kritik *Wislicenus* unter anderem vor, daß derselbe mehrfach bei seinen Betrachtungen freie Säuren und deren „begünstigte" Configurationen berücksichtige in Fällen, wo nicht diese, sondern ihre Salze, die andere bevorzugte Configurationen besitzen, als wirksam anzunehmen seien; daß vielfach durch nur geringe Temperaturerhöhungen Configurationen zu Stande kommen sollen, welche den fundamentalen Voraussetzungen bezüglich des richtenden Einflusses der Affinitäten im Molecül nicht entsprechen; daß die Fälle, in welchen nach *Wislicenus* ein „Platzwechsel" eines oder mehrerer Substituenten anzunehmen ist, keine Gesetzmäßigkeit hinsichtlich der Gründe erkennen lassen, durch welche ein solcher Platzwechsel bedingt wird u. s. w.

Daß diese Ausstellungen zum Theil berechtigt erscheinen, wurde bereits bemerkt, doch bleiben, wie gesagt, zunächst weitere Forschungen abzuwarten, die zur sicheren und endgültigen Bewältigung der zahlreichen Probleme noch in ausgedehntem Maße erforderlich sind. So hat *Wislicenus* [1]) z. B. bereits angekündigt, daß er die Umwandlung der β - Chlorcrotonsäure durch die Wärme in β - Chlorisocrotonsäure einem erneuten Studium unterwerfen werde, da nach unseren jetzigen Kenntnissen von dem Verlaufe dieser Reaction dieselbe der Lehre von den begünstigten Configurationen widerspricht.

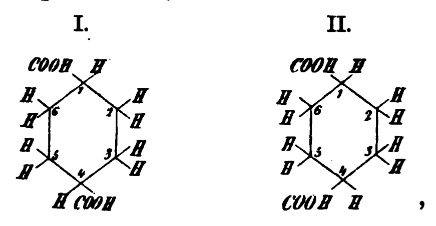
Dies sei aber nochmals betont: wenn man auch Einwendungen gegen Einzelheiten der *Wislicenus*'schen Ausführungen erheben kann, so müssen dieselben doch weit zurücktreten gegenüber der Anerkennung dessen, was *Wislicenus* durch die Neubelebung und Weitergestaltung der *Le Bel-van 't Hoff*'schen Theorie für die Entwicklung der Chemie geleistet hat. Erst durch seine Arbeiten ist ein wirkliches Verständniß jener räthselhaften Isomerien ungesättigter Kohlenstoffverbindungen angebahnt worden. Großes ist auf dem von ihm betretenen Wege schon erreicht

[1]) Ann. Chem. Pharm. 248, 353.

worden, und auch die jetzt noch bestehenden Schwierigkeiten werden, wie man zuversichtlich hoffen darf, durch weitere Forschungen in dieser Richtung bei vorsichtiger und consequenter Anwendung der bisher gefundenen stereochemischen Lehren in befriedigender Weise überwunden werden. Nur muß man, wie mir scheinen will, im eigensten Interesse der Theorie vermeiden, sofort alle beobachteten Thatsachen ohne Ausnahme erklären zu wollen, und nicht versuchen, auch solche, die anfangs widerstreben, mit Zwang in den Rahmen der Theorie zu fügen. —

Es bleibt noch übrig, einer besonderen Art der räumlichen Isomerie zu gedenken, welche zwar schon von *van 't Hoff* erkannt, jedoch erst im vergangenen Jahre durch *A. v. Baeyer* näher untersucht und zu allgemeinerer Kenntniß gebracht worden ist.

van 't Hoff [1]) wies bereits im Jahre 1875 darauf hin, daß in der Hydromellith- und Isohydromellithsäure zwei Substanzen vorliegen, deren Isomerie auf einer eigenartigen Verschiedenheit der räumlichen Configuration ihrer Molecüle beruhe. Dieser Fall blieb jedoch vereinzelt, bis *v. Baeyer* [2]) zeigte, daß auch eine Reihe hydrirter Terephtalsäuren, sowie Derivate derselben in zwei stereochemisch isomeren Modificationen auftreten. Alle diese Körper enthalten zwei oder mehr Kohlenstoffatome, welche nach *v. Baeyer*'s Bezeichnung „relative Asymmetrie" besitzen. Betrachtet man z. B. die folgenden räumlich gedachten Formeln der beiden Hexahydroterephtalsäuren,



so scheinen dieselben auf den ersten Blick überhaupt keine asymmetrischen Kohlenstoffatome zu enthalten; denn auch die mit den Carboxylgruppen verbundenen Atome stehen mit je zwei Methylengruppen in Verbindung. Dennoch sind diese beiden Kohlenstoffatome asymmetrisch. Bewegt man

[1]) La chimie dans l'espace, S. 41.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 245, 128 ff.

sich nämlich in bestimmter Lage vom Kohlenstoffatom 1 aus von rechts nach links durch den Ring bis zum Kohlenstoffatom 4, so erblickt man z. B. die Carboxylgruppe zur linken Hand, das Wasserstoffatom zur rechten. Bewegt man sich dagegen in derselben Stellung von 1 nach 4 in der Richtung von links nach rechts, so sieht man, bei 4 angelangt, nunmehr das Carboxyl zur Rechten, den Wasserstoff dagegen zur Linken. Daraus ergiebt sich, daß die beiden an der Ringbildung betheiligten Affinitäten des Kohlenstoffatoms 1 nicht in gleicher Weise gebunden sind, und daraus folgt weiter, daß dasselbe asymmetrisch ist. Dasselbe gilt für das Kohlenstoffatom 4 und für die gleichen Kohlenstoffatome der Formel II.

Das Charakteristische dieser Art Isomerie liegt darin, daß die Asymmetrie des einen Kohlenstoffatoms durch die des anderen bedingt ist; denn ersetzt man z. B. das Carboxyl des Kohlenstoffatoms 4 durch Wasserstoff, so verschwindet nicht nur die Asymmetrie von 4, sondern auch die von 1. Daher die *Baeyer*'sche Bezeichnung: relative Asymmetrie.

Diese auf relativer Asymmetrie beruhende Isomerie ist indessen keine gänzlich gesondert dastehende Erscheinung; sie stimmt vielmehr, wie bereits *van 't Hoff* hervorgehoben und *v. Baeyer* näher ausgeführt hat, in ihrem Wesen völlig mit der räumlichen Isomerie ungesättigter Körper überein. In der That enthalten auch die Verbindungen von der Form abC = Cab zwei relativ asymmetrische Kohlenstoffatome, wie man leicht einsieht, wenn man sich die doppelte Bindung als Ring vorstellt und dann ebenso verfährt wie oben angegeben. Die stereochemische Isomerie bei doppelter Bindung ist mithin nur ein besonderer Fall der den ringförmigen Gebilden eigenthümlichen Art geometrischer Isomerie.

Auch diese räumlichen Vorstellungen beginnen in neuester Zeit sich in den Kreisen der Chemiker Eingang zu verschaffen, wie der Vorgang *Beckmann*'s[1]) zeigt, welcher dieselben bei der Erklärung der Beziehungen zwischen Rechtsmenthon und Linksmenthon verwerthet. —

Eine besondere Gruppe bilden diejenigen stereochemischen Arbeiten, welche sich mit der Erforschung der räumlichen Configuration des Benzolmolecüls beschäftigen. Ein näheres Eingehen auf diese Forschungen liegt außerhalb des Rahmens dieser Betrachtungen, da bei der Erörterung der Constitution des Benzols eine große Anzahl Fragen berührt werden

[1]) Ann. Chem. Pharm. 250, 371.

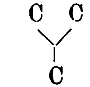
müßten, welche mit dem hier behandelten Thema in einem mehr als losen Zusammenhange stehen.

Erwähnt sei nur, daß zur Zeit wesentlich drei, gänzlich von einander verschiedene Versuche vorliegen, das Benzolproblem auf stereochemischem Wege zu lösen.

Auf Grund ausgedehnter, bewunderungswürdiger Experimentaluntersuchungen ist *A. v. Baeyer*[1]) zu einer Ansicht von der Configuration des Benzols gekommen, nach welcher die sechs Kohlenstoffatome desselben, bezw. deren Schwerpunkte, in einer Ebene liegen und sechs freie Valenzen derselben sich in der Mitte des Kohlenstoffringes gegenseitig neutralisiren sollen. Indessen lassen sich gegen diese Auffassung, sowie gegen manche Punkte der *Baeyer'*schen Beweisführung gewichtige Bedenken erheben[2]); auch stellt *v. Baeyer* selbst seine Formel durchaus nicht als die allein berechtigte hin.

Völlig abweichend davon versucht *Herrmann*[3]) die Vertheilung der Atome im Molecül des Benzols und anderer Verbindungen auf rein geometrischem Wege zu ermitteln, ohne, im Gegensatz zu allen sonstigen stereochemischen Betrachtungen, irgendwelche Annahmen über die Natur des Kohlenstoffatoms zu machen.

Endlich hat wenig später *Sachse*[4]) eigenartige Speculationen über die Configuration des Benzolmolecüls veröffentlicht. *Sachse* schließt sich der früher[5]) erwähnten Auffassung an, welche *Wislicenus* über die Natur des Kohlenstoffatoms ausgesprochen hat, setzt jedoch weiter neben den gewöhnlichen Arten der Kohlenstoffverkettung eine durchaus neue Bindungsweise derselben als möglich voraus. Es wird nämlich angenommen, daß drei Kohlenstoffatome einen „Affinitätspunkt“ gemeinsam haben können, d. h. daß die Valenzen dreier verschiedener Kohlenstoffatome sich gegenseitig zu sättigen vermögen, drei Kohlenstoffatome also in dieser Weise:



sich verbinden können.

Diese Annahme erscheint indessen nicht zulässig, da sonst eine große Reihe von Körpern existenzfähig sein müßte, die nach unseren jetzigen

1) Ann. Chem. Pharm. 245, 103; 251, 257.
2) Vgl. *Claus,* Journ. f. prakt. Chemie [2] 37, 455; 40, 69.
3) Ber. d. D. chem. Ges. 21, 1949.
4) Ber. d. D. chem. Ges. 21, 2530.
5) Vgl. Seite 26.

Anschauungen nicht bestehen können und erfahrungsgemäß auch wirklich nicht bestehen. Die gesammte Structurlehre ist auf der Erkenntniß aufgebaut, daß Verbindungen wie

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ & \diagdown\diagup & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

und ähnliche nicht möglich sind. Allerdings will *Sachse* eine solche Art der Bindung nur in ringförmigen Gebilden annehmen, doch wären nach seiner Anschauung Körper wie

$$\begin{array}{c} HC - CH \\ \diagdown\!|\!\diagup \\ CH \end{array} \quad = \quad C_3H_3$$

denkbar, überhaupt Kohlenstoffverbindungen mit einer unpaaren Anzahl von Valenzen, eine Annahme, die gegen ein Grundgesetz der organischen Chemie verstößt.

Eine weitere Erörterung der einzelnen Hypothesen erscheint, wie bemerkt, in diesem Zusammenhange nicht am Platze. —

II. Untersuchungen über die Isomerie der Benziloxime.

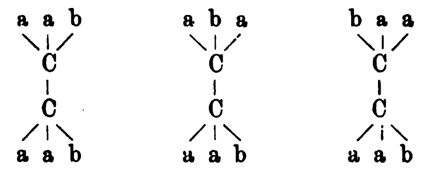
Es ist im vorigen Abschnitt wiederholt die Frage nach dem Wesen der einfachen Bindung berührt worden. Es wurde gezeigt, daß *van 't Hoff* und *Wislicenus* etwas abweichende Ansichten über diesen Punkt hatten, jedoch übereinstimmend die einfache Bindung zweier Kohlenstoffatome in einer Weise auffaßten, welche die Existenz stereochemisch isomerer Configurationen gesättigter Körper bei Ausschluß von asymmetrischen Kohlenstoffatomen unmöglich erscheinen ließ. Allerdings hatte bereits *Wunderlich*[1]) die Möglichkeit des Gegentheils angedeutet, jedoch wurde weder von ihm selbst, noch von anderer Seite der Versuch gemacht, dieser Frage auf dem Wege des Versuchs näher zu treten, und so blieb diese Bemerkung unbeachtet.

[1]) Vgl. Configuration org. Mol. S. 20.

In neuster Zeit hat indessen *Victor Meyer* diese Frage wieder aufgeworfen und eine experimentelle Entscheidung derselben herbeizuführen gesucht. *V. Meyer*[1]) wies darauf hin, daß nach der consequenten Anwendung der *van 't Hoff-Le Bel*'schen Theorie durch *Wislicenus* allerdings fast alle früher unverständlichen Isomeriefälle begreiflich gemacht worden waren, aber doch eben nur fast alle. Immer noch blieben einige Thatsachen übrig, zu deren Erklärung die erwähnte Theorie nicht ausreicht.

Zu diesen gehörte die schon längere Zeit bekannte Existenz zweier isomerer Dioxime des Benzils. Obwohl diese Körper weder eine doppelte Kohlenstoffbindung noch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, vermuthete *V. Meyer* dennoch, daß ihre Isomerie lediglich auf der verschiedenen räumlichen Configuration ihrer Molecüle beruhe. Eine ausführliche Untersuchung der beiden Körper bestätigte diese kühne Auffassung in überraschender Weise, soweit sich solche Hypothesen überhaupt mit den heutigen Mitteln der chemischen Forschung beweisen lassen. Denn nicht nur erwiesen sich wirklich jene beiden Verbindungen als structuridentische, stereochemisch isomere Körper, sondern es wurde im Verlauf dieser Arbeiten auch noch ein drittes räumlich isomeres Benzildioxim entdeckt, und ebenso ein zweites Monoxim des Benzils, dessen Verschiedenheit von dem bekannten sich gleichfalls auf Unterschiede in der räumlichen Configuration ihrer Molecüle zurückführen ließ.

Damit war der experimentelle Nachweis geliefert, daß es eine Art der räumlichen Isomerie giebt, welche von der *van 't Hoff-Le Bel*'schen Theorie in ihrer jetzigen Form nicht vorausgesehen wird, mithin eine Modification und Erweiterung derselben nöthig macht. Zum Verständniß einzelner Theile der nachstehenden Untersuchungen sei bereits hier Folgendes bemerkt: *V. Meyer* nimmt zur Erklärung der Isomerie der Benziloxime an, daß es eine Art der einfachen Bindung zweier Kohlenstoffatome giebt, bei welcher dieselben eine nur beschränkte Drehbarkeit um die Axe der verbindenden Valenz besitzen, derart, daß die Configurationen



---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 21, 788.

dauernd existenzfähig sind. Es ist klar, daß es dann mehrere stereochemisch isomere Benzildioxime und -monoxime geben kann. Bevor die Berechtigung dieser Annahme, ihre theoretische Begründung, sowie die Probleme, welche sich auf Grund derselben der weiteren Forschung bieten, erörtert werden, möge hier eine Zusammenstellung des thatsächlichen Materials folgen.

Die im Folgenden mitgetheilten Untersuchungen sind unter Leitung und in Gemeinschaft mit Herrn Prof. *V. Meyer*, zum Theil auch in Gemeinschaft mit Herrn *M. Dittrich* ausgeführt worden. Dieselben sind in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft veröffentlicht[1]. Bei der vorliegenden Bearbeitung ist von der zeitlichen Reihenfolge der einzelnen Arbeiten abgesehen worden.

A. Die Monoxime des Benzils.

Bildung der beiden isomeren Benzilmonoxime.

Wirken Benzil und Hydroxylamin im Verhältniß gleicher Molecüle auf einander ein, so entsteht im Allgemeinen ein Gemisch zweier isomerer Monoxime; je nach den Versuchsbedingungen bildet sich bald das eine, bald das andere in überwiegender Menge. Zahlreiche Versuche haben im Wesentlichen Folgendes gelehrt. Wendet man das Hydroxylamin in Gestalt seines salzsauren Salzes an, welches man in wenig Wasser gelöst zu einer alkoholischen Lösung von Benzil fügt, so gewinnt man vorwiegend das bisher noch nicht bekannte, niedriger schmelzende Isomere, welches als γ-Benzilmonoxim bezeichnet werden soll, da es, wie später gezeigt wird, bei weiterer Einwirkung von Hydroxylamin das γ-Benzildioxim liefert. Dieser Körper bildet sich um so reichlicher, je höher die Temperatur während der Reaction ist, und je länger die beiden Substanzen auf einander wirken. Läßt man z. B. den Proceß bei einer Temperatur von etwa -15^0 sich abspielen, so erhält man nur verhältnißmäßig wenig von dieser Verbindung, während der größere Theil des angewandten Benzils in das schon früher bekannte α-Benzilmonoxim übergeführt wird. Bei 0^0 entstehen beide Isomere ungefähr in gleicher Menge, während bereits bei Zimmertemperatur fast ausschließlich γ-Monoxim neben Spuren von α-Monoxim gebildet wird, falls nur die Einwirkung des salzsauren Hydroxylamins genügend lange andauert. Digerirt man endlich das Gemisch auf dem Wasserbade, so

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 21, 784, 3510; 22, 537, 564, 705, 1985, 1996.

vollzieht sich die Umwandlung des Benzils in das γ-Monoxim quantitativ in kürzester Zeit.

Bringt man statt des salzsauren Hydroxylamins die freie Base in alkalischer Lösung zur Anwendung, so erhält man bei 0° sowie bei Zimmertemperatur Gemische, welche im Durchschnitt annähernd gleiche Mengen der beiden Isomeren enthalten, wenigstens so lange man im Kleinen arbeitet, während bei Verarbeitung größerer Mengen von Benzil in Folge der hierdurch bedingten längeren Dauer der Reaction weniger α- und mehr γ-Monoxim gebildet wird. Es ist hierbei ohne wesentlichen Einfluß, ob man einen geringen oder einen großen Ueberschuß von Alkali — Aetznatron oder Soda — zu dem salzsauren Hydroxylamin hinzufügt. Auch bei Wasserbadtemperatur kann man mit Hülfe des freien Hydroxylamins verhältnißmäßig beträchtliche Mengen — bis zu 50% — α-Monoxim erhalten, wenn man die Reaction frühzeitig unterbricht, während bei anhaltender Digestion mehr und mehr γ-Monoxim gebildet wird.

Gewinnung von α-Monoxim.

Aus dem Gesagten ergeben sich die Methoden zur praktischen Gewinnung jedes der beiden Isomeren. Um α-Monoxim darzustellen, löst man 10 Th. Benzil in etwa der 30fachen Menge gewöhnlichen Alkohols, läßt erkalten und fügt ein Gemisch von $3^1/_3$ Th. salzsaurem Hydroxylamin uud 4 Th. Aetznatron, in wenig Wasser gelöst, hinzu. Ein Ueberschuß von salzsaurem Hydroxylamin ist zu vermeiden, damit sich kein Benzildioxim bilden kann. Das Reactionsgemisch läßt man bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser kein Oel mehr ausscheidet, was auch bei größeren Mengen schon nach kurzer Zeit der Fall ist. Man gießt darauf die Flüssigkeit in viel Wasser, filtrirt von Spuren unangegriffenen Benzils ab und säuert das Filtrat an. Es scheidet sich eine ölige Emulsion aus, welche an einem kühlen Orte bald zu einem Gemenge mikroskopischer Blättchen und Nädelchen erstarrt. Die Ausbeute an diesem Producte, einem Gemenge von α- und γ-Monoxim, ist eine sehr gute. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kann man aus ihm direct reines α-Monoxim, welches schwerer löslich als das Isomere ist, gewinnen; zweckmäßiger behandelt man jedoch das getrocknete Gemisch in der Kälte oder bei gelinder Wärme, nöthigenfalls mehrfach, mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Benzols, wobei das α-Monoxim ungelöst zurück-

bleibt, das γ-Monoxim aber in Lösung geht. Die Trennung ist eine genügende, sobald eine Probe des ungelösten Rückstandes unter dem Mikroskop als Haufwerk von Blättchen, denen nur vereinzelte Nadeln oder Prismen beigemengt sind, erscheint. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heißem 30proc. Alkohol erhält man dann das α-Monoxim leicht völlig rein.

Beim Verdunsten der Benzollösung erhält man reichliche Mengen des γ-Monoxims, welches zu seiner Reinigung nur noch ein- oder zweimal aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt zu werden braucht. Zweckmäßig entfernt man hierbei die sich zu allererst ausscheidenden Antheile, da dieselben in der Regel kleine Mengen des α-Monoxims enthalten.

Gewinnung von γ-Monoxim.

Handelt es sich ausschließlich um die Gewinnung von γ-Monoxim, so wird man natürlich die Einwirkung des salzsauren Hydroxylamins auf Benzil vorziehen. Man digerirt eine mäßig concentrirte alkoholisch-wässerige Lösung von Benzil mit etwas weniger als der theoretischen Menge salzsauren Hydroxylamins auf dem Wasserbade, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser ein in Alkalien nahezu völlig lösliches Oel abscheidet; gießt in Wasser, übersättigt mit Alkali, filtrirt, säuert an und läßt das ausgeschiedene, fein vertheilte Oel allmählich erstarren. Das erhaltene Product wird dann aus Benzol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist gut.

α-Benzilmonoxim.

Das α-Benzilmonoxim ist zuerst von *Wittenberg* und *V. Meyer*[1]) durch die Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Benzil bei gewöhnlicher Temperatur erhalten worden, später wurde es auch von *V. Meyer* und *Oelkers*[2]) nach der *Claisen*'schen Methode aus Desoxybenzoïn, Amylnitrit und Natriumalkoholat gewonnen.

Der Körper krystallisirt aus heißem, verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden, vierseitigen Blättchen; in derselben Form wird er durch Ligroïn aus seiner Lösung in Benzol gefällt. Aus heißem Benzol scheidet sich die Substanz in langen, zugespitzten Blättchen aus, welche im Gegensatz zu der isomeren Verbindung kein Krystallbenzol enthalten. Der Schmelzpunkt des ganz reinen Oxims liegt bei 137°—138°.

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 16, 503.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 21, 1304.

Der Körper ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, weniger in Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr wenig löslich in Ligroïn. In verdünnten Alkalien löst er sich leicht mit gelber Farbe und wird durch Säuren wieder ausgefällt. In concentrirten Laugen sind die Alkalisalze des Oxims nicht löslich, daher tritt auf Zusatz von Natron- oder Kalilauge zu einer nicht allzu verdünnten alkalischen Lösung des Oxims eine Fällung ein.

Die Substanz ist optisch inactiv, denn selbst eine 25°/o ige Lösung bewirkt in einer Schicht von 20 cm Länge nicht die geringste Drehung der Polarisationsebene des Lichtes.

Um ganz sicher zu sein, daß der vorliegenden Verbindung wirklich die Zusammensetzung eines Benzilmonoxims zukommt, wurde die Analyse derselben wiederholt.

I. 0,1993 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,5428 g Kohlensäure und 0,0940 g Wasser.

II. 0,2216 g Substanz gaben 12,1 cc feuchten Stickstoff bei 17° und 754 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_2$		Gefunden I	II	
C	74,66	74,27	—	pCt.
H	4,89	5,24	—	„
N	6,22	—	6,29	„ .

γ-Benzilmonoxim.

Die isomere γ-Verbindung unterscheidet sich scharf von der eben besprochenen durch ihren niedrigeren Schmelzpunkt, ihre Krystallform, die Fähigkeit, mit $^1/_2$ Mol. Benzol zu krystallisiren, und durch ihre größere Löslichkeit. Das geeignetste Lösungsmittel für diese Substanz ist Benzol, aus dem sie sich beim Erkalten oder langsamen Verdunsten in glänzenden, derben Prismen und Nadeln abscheidet. Dieselben enthalten, wie bemerkt, $^1/_2$ Mol. Krystallbenzol und schmelzen in diesem Zustande bei etwa 70°.

3,2976 g zwischen Fließpapier abgepreßte Substanz verloren bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet 0,4977 g.

Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_2 + {}^1/_2C_6H_6$		Gefunden
C_6H_6	14,78	15,10 pCt.

Beim Liegen an der Luft verwittern die Krystalle rasch unter Verlust ihres Benzols und schmelzen dann constant und scharf bei 113° bis 114°, also 24° niedriger als die isomere Verbindung.

Versucht man die Substanz aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren, so scheidet sie sich stets zunächst als Oel aus, welches erst allmählich zu einem Haufwerk feiner, weißer Nädelchen oder zu derben Krystallen erstarrt. Der Schmelzpunkt der letzteren wird sogleich richtig bei 113° gefunden, derjenige der Nädelchen liegt zunächst meist bei 90°—95°, und läßt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol schwierig, leicht aber durch Krystallisation aus Benzol auf 113° erhöhen. Derartige niedrig schmelzende Nädelchen erhält man überhaupt bei der Darstellung der Monoxime — sowohl aus Benzil und Hydroxylamin, wie aus Desoxybenzoïn und salpetriger Säure — zunächst fast regelmäßig in mehr oder weniger reichlichem Maße; vielleicht deutet sich hierin die Existenz eines dritten Benzilmonoxims an. Auch *E. Beckmann* hat ähnliche Beobachtungen gemacht, indem er den Schmelzpunkt eines in Nädelchen krystallisirenden Benzilmonoxims bei 88° fand.[1])

In den meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel ist die Verbindung sehr leicht löslich, nur in Wasser ist sie nahezu unlöslich und auch von Ligroïn wird sie nur spärlich aufgenommen. Gegen Alkalien verhält sich das Oxim genau wie sein Isomeres. Ebenso ist sein optisches Verhalten dasselbe.

Die Analyse des Körpers lieferte das erwartete Ergebniß.

I. 0,2112 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,5780 g Kohlensäure und 0,0964 g Wasser.

II. 0,2278 g Substanz gaben 12,1 cc feuchten Stickstoff bei 13° und 762 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_2$		Gefunden I	Gefunden II	
C	74,66	74,64	—	pCt.
H	4,89	5,07	—	„
N	6,22	—	6,30	„ .

Bestimmung des Moleculargewichts der beiden Monoxime.

Nachdem somit die gleiche procentische Zusammensetzung der beiden Verbindungen festgestellt war, galt es, die Moleculargröße der-

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 22, 517.

selben zu bestimmen, um zu erweisen, daß wirklich isomere, nicht polymere Substanzen vorlägen. Zu diesem Zweck wurden die beiden Oxime nach der *Raoult*'schen Methode untersucht. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen, welche in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt sind, beweisen, daß die beiden Monoxime das gleiche Moleculargewicht besitzen.

Als Lösungsmittel wurde Eisessig angewandt, dessen Erstarrungspunkt bei 15⁰,700 lag.

Gewicht der Substanz	Gewicht des Lösungsmittels	Beobachtete Depression	Depressions-Coefficient	Molecular-Gewicht
		α-Monoxim.		
0,608 g	50,1 g	0⁰,210	0,173	225
		0⁰,225	0,185	210
			0,179	218
1,790 g	50,1 g	0⁰,600	0,168	232
		0⁰,605	0,169	230
			0,169	231
		γ-Monoxim.		
0,603 g	50,7 g	0⁰,200	0,168	232
		0⁰,205	0,172	226
			0,170	229
1,219 g	50,0 g	0⁰,400	0,164	238
		0⁰,400	0,164	238
			0,164	238

	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_2$	Gefunden im Mittel für α-Monoxim	Gefunden im Mittel für γ-Monoxim
Depressionscoefficient	0,173	0,174	0,167
Moleculargewicht	225	224	233.

Spaltung der beiden Monoxime durch Salzsäure.

Um die Structurgleichheit der beiden isomeren Verbindungen nachzuweisen, wurden dieselben längere Zeit — 8 Stunden — mit concentrirter wässeriger Salzsäure im Rohr auf 100⁰ erhitzt. Beide Monoxime verhalten sich bei dieser Reaction völlig gleich. Die Hauptproducte der Reaction sind Benzil und salzsaures Hydroxylamin, die auf die übliche Weise erkannt und geprüft wurden; daneben entsteht in beiden Fällen eine geringe Menge Benzoësäure und wenig Ammoniak.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß beide Monoxime echte Abkömmlinge des Benzils sind und noch die Kohlenstoffkette $C_6H_5 — C — C — C_6H_5$ enthalten. Die Annahme, daß bei einem der beiden Oxime eine *Beckmann'sche* Umlagerung stattgefunden habe, oder eine solche Atomverschiebung, wie sie bei dem Uebergang des Benzils in die Benzilsäure eintritt, ist mithin völlig ausgeschlossen.

Acetylverbindungen der beiden Monoxime.

Um dem Einwand zu begegnen, die beiden Monoxime seien nur physikalisch, nicht chemisch isomer, mußte nachgewiesen werden, daß die Isomerie auch in den Derivaten der beiden Substanzen erhalten bleibt.

Es wurden daher die Acetylester der Oxime dargestellt.

Zur Gewinnung derselben kocht man gleiche Gewichtstheile Oxim und Essigsäureanhydrid einen Augenblick auf, erhitzt die entstandene Lösung kurze Zeit mit Wasser und bringt dann das ausgeschiedene Oel durch Abkühlen und Reiben mit einem Glasstabe zum Erstarren. Beim langsamen Verdunsten ihrer alkoholischen Lösungen erhält man beide Acetylderivate in schönen Krystallen und völlig rein.

Das α-Acetylbenzilmonoxim krystallisirt in breiten, flachen Prismen, welche bei 61⁰—62⁰ schmelzen und sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Wassers, leicht lösen, am schwersten noch in Ligroïn.

Das γ-Acetylbenzilmonoxim ähnelt der α-Verbindung in allen Stücken sehr, nur sind die Krystalle mehr nadelförmig gebildet und schmelzen beträchtlich höher, nämlich bei 78⁰—79⁰.

Die Zusammensetzung beider Verbindungen wurde durch Stickstoffbestimmungen bestätigt.

I. 0,1905 g α-Verbindung gaben 9,0 cc feuchten Stickstoff bei 17⁰ und 742 mm Druck.

II. 0,2046 g γ-Verbindung gaben 9,6 cc feuchten Stickstoff bei 17⁰ und 749 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_3$	Gefunden		
	α-Verbindung	γ-Verbindung	
N 5,24	5,35	5,37	pCt.

Beide Oxime enthalten mithin ein durch Säureradicale ersetzbares Wasserstoffatom. Damit wird der Einwand hinfällig, daß das eine Oxim vielleicht eine echte Nitrosogruppe enthalte, also gemäß der Formel C_6H_5—CO—CH (NO) — C_6H_5 constituirt sei. Denn eine derartige Verbindung, deren Existenz schon an und für sich aller Erfahrung widerspräche, könnte nicht durch Essigsäureanhydrid in eine Acetylverbindung übergeführt werden. Noch viel weniger dürfte aber die Acetylgruppe, wenn dieselbe einmal auf irgend eine Weise in die Substanz eingeführt wäre, schon in der Kälte durch Natron- oder Kalilauge wieder abgespaltet werden, wie dies bei den vorliegenden Verbindungen thatsächlich der Fall ist.

Durch gelindes Erwärmen — etwa auf 40° — oder längeres Stehen mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur werden nämlich beide Acetylverbindungen in ihre Componenten gespaltet, und jede derselben liefert dabei dasjenige Monoxim, durch dessen Acetylirung sie entstanden ist. Stärkeres Erwärmen ist bei dieser Operation zu vermeiden, da sonst der Geruch nach Bittermandelöl auftritt, und ein Theil der Substanz sich anderweitig zersetzt.

Die Rückbildung der Oxime beweist zugleich, daß bei der Entstehung der Acetylverbindungen keine *Beckmann*'sche Umlagerung stattfindet.

Umwandlung der α-Verbindung in die γ-Verbindung.

Da sich, wie bereits *H. Goldschmidt*[1]) gefunden hat, das α-Dioxim des Benzils in die β-Verbindung überführen läßt, so war es im höchsten Grade wahrscheinlich, daß sich auch das eine Monoxim in das andere umwandeln lassen würde. Dies ist in der That der Fall. Es genügt, das höher schmelzende Monoxim längere Zeit — im speciellen Fall waren es 8 Stunden — mit absolutem Alkohol im Rohr nur auf 100° zu erhitzen, um es glatt in die niedriger schmelzende Modification überzuführen. Ebenso geht die erste Modification allmählich in die zweite über, wenn man sie nach dem *Beckmann*'schen Verfahren in einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid auflöst, unter Kühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitet und das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Indessen verläuft unter diesen

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 16, 2177.

Bedingungen die Umwandlung ziemlich träge, denn bei einem Versuche war dieselbe nach mehreren Tagen noch nicht vollendet.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene γ-Monoxim zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den richtigen Schmelzpunkt 113⁰—114⁰ und schied sich aus dem genannten Lösungsmittel in den charakteristischen, glänzenden, benzolhaltigen Prismen aus, so daß an der Identität mit dem auf anderem Wege erhaltenen γ-Monoxim kein Zweifel bestehen konnte.

Einwirkung von Hydroxylamin auf die beiden Monoxime.

Von ganz besonderer Wichtigkeit war es, den Nachweis zu liefern, daß beide Monoxime sich wie echte Ketone verhalten, also noch eine Carbonylgruppe enthalten, denn sobald dies unzweifelhaft feststand, war die Zahl der überhaupt denkbaren structurverschiedenen Formeln auf die wenigen beschränkt, welche sich durch verschiedene Gruppirung der Elemente der Oximidogruppe construiren lassen. Die angestellten Versuche haben das Vorhandensein einer Carbonylgruppe in beiden Monoximen mit vollster Sicherheit erwiesen, denn beide verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei der irgend welche Atomumlagerung in keiner Weise anzunehmen ist, weiter mit Hydroxylamin zu Dioximen, und zwar bezeichnenderweise zu verschiedenen.

Läßt man 1 Th. α-Monoxim mit 2 Th. salzsaurem Hydroxylamin und 4 Th. Aetznatron[1]) in wässeriger Lösung bei Zimmertemperatur stehen, so entfärbt sich die anfangs tief gelbe Lösung allmählich, bis sie nach 1—2 Tagen nur noch schwach gelblich gefärbt erscheint. Säuert man darauf an, so erhält man einen weißen Niederschlag, der zum weitaus größten Theile aus α-Benzildioxim besteht, während nur geringe Mengen niedriger schmelzender Producte — wahrscheinlich β-Dioxim und Spuren unveränderten Monoxims — entstanden sind.

Das α-Dioxim zeigte die bekannten Eigenschaften: es war nahezu unlöslich in siedendem Alkohol, farblos löslich in Alkalien und schmolz nach dem Auskochen mit Alkohol unter Zersetzung bei 237⁰.

---

[1]) Der in diesem und den übrigen Fällen angewandte sehr große Ueberschuß von Hydroxylamin und Natron dient nur zur Beschleunigung der Reaction, die sich auch bei einem halb so großen Ueberschuß glatt, nur langsamer, vollzieht.

Denselben Verlauf nimmt die Reaction, wenn man 1 Th. α-Monoxim mit 2 Th. salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung zusammen stehen läßt. Schon nach 1—2 Stunden beginnt sich das α-Dioxim in kleinen Nadeln auszuscheiden, welche sogleich den richtigen Schmelzpunkt 237^0 zeigen, doch ist die schließlich gebildete Menge des α-Dioxims nicht ganz so groß wie bei der Einwirkung des freien Hydroxylamins in alkalischer Lösung.

Ersetzt man in dem ersterwähnten Versuch das α-Monoxim durch die γ-Verbindung, so nimmt die Reaction äußerlich betrachtet denselben Verlauf, man erhält jedoch neben äußerst geringen Mengen von α-Dioxim ein Product, welches ein früher nicht gekanntes, drittes Dioxim des Benzils, das γ-Benzildioxim, darstellt.

Salzsaures Hydroxylamin wirkt auf γ-Monoxim erheblich langsamer ein.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen stellen die Anwesenheit einer Carbonylgruppe in beiden Monoximen fest und sind unvereinbar mit Formeln wie z. B.:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C \\ O< | >NOH \\ C \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C—O \\ \| \quad | \\ C—N.OH \\ | \\ C_6H_5. \end{array}$$

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die beiden Monoxime.

Auch gegenüber dem zweiten Hauptreagens auf Carbonylgruppen, dem Phenylhydrazin, verhalten sich beide Monoxime wie richtige Ketone. Erwärmt man dieselben mehrere Stunden auf dem Wasserbade in wässerig-alkoholischer Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat, so werden gemischte Hydrazone in Gestalt von gelbrothen, amorphen Massen erhalten. Dieselben sind nicht näher untersucht worden, da diese Substanzen gegenüber den eben erwähnten Ergebnissen der weiteren Oximirung kein erhebliches Interesse boten.

Feststellung der Structur der Oximidogruppen in den isomeren Benzilmonoximen.

Durch die bisher mitgetheilten Versuche werden alle Einwände, welche man gegen die Annahme der Structuridentität beider Monoxime des Benzils

erheben könnte, hinfällig bis auf einen. Man kann nämlich behaupten, daß die Oximidogruppen beider Oxime verschiedene Structur besitzen.

Bis vor kurzem würde man diesem Einwand wenig Gewicht beigelegt haben, denn auf Grund der Untersuchungen von *V. Meyer* und seinen Schülern nahm man allgemein an, daß sämmtliche Oxime die Gruppe $N = OH$ enthalten.

Nach den neuesten Erfahrungen kommt indessen jenem Einwande grade die erheblichste Bedeutung zu.

In einer Reihe ausgezeichneter Arbeiten hat nämlich *Beckmann*[1]) in jüngster Zeit in überzeugender Weise nachgewiesen, daß die Isomerie des längst bekannten und des von ihm entdeckten Benzaldioxims auf die verschiedene Structur ihrer Oximidogruppe zurückzuführen ist.

Was für den einen Fall galt, konnte wohl auch für den anderen gelten. Es war daher von größter Wichtigkeit, zu prüfen, ob die Oximidogruppen der beiden Benzilmonoxime identische Structur besitzen oder nicht.

Beckmann hat den Beweis für die Structurverschiedenheit der Benzaldoxime auf dreifache Weise geführt.

Erstens lieferten die Benzyläther der beiden Oxime beim Erhitzen mit Salzsäure neben Benzaldehyd zwei verschiedene Benzylhydroxylamine. *Behrend* und *Leuchs*[2]) wiesen darauf nach, daß diese beiden letzteren Verbindungen verschiedene Structur besitzen, welche den Formeln

$$H_2N.O.C_7H_7 \quad \text{und} \quad C_7H_7.HN.OH$$

α-Benzylhydroxylamin β-Benzylhydroxylamin

entspricht.

Zweitens konnte *Beckmann* umgekehrt durch Einwirkung dieser beiden verschiedenen Benzylhydroxylamine auf Bittermandelöl die Benzyläther der isomeren Benzaldoxime synthetisch gewinnen.

Drittens endlich zeigten die Benzyläther der beiden Benzaldoxime ein charakteristisch verschiedenes Verhalten gegenüber der Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure, mit deren Hülfe, wie *V. Meyer* und *Janny*[3]) schon vor Jahren gezeigt haben, die Constitution benzylirter

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 20, 2766; 22, 429, 514, 1531.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 22, 613.
[3]) Ber. d. D. chem. Ges. 16, 167.

Hydroxylamine ermittelt werden kann. Der Aether des α-Benzaldoxims lieferte bei der Behandlung mit diesem Agens als einziges basisches Spaltungsproduct Ammoniak, während die Benzylgruppe in Form von Benzyljodid abgespaltet wurde; aus dem Aether des β-Benzaldoxims wurde dagegen in quantitativer Ausbeute Benzylamin erhalten.

Hiermit war die Structurisomerie der beiden Benzaldoxime erwiesen, welche ihren einfachsten Ausdruck in den Formeln

$$\underset{\alpha\text{-Benzaldoxim}}{C_6H_5.CH=N.OH} \quad \text{und} \quad \underset{\beta\text{-Benzaldoxim}}{C_6H_5.CH\left\langle\begin{matrix}NH\\ |\\ O\end{matrix}\right.}$$

fand.

Auf demselben Wege durfte man erwarten, zu einem unzweideutigen Beweise für oder gegen die Structurgleichheit der Benziloxime und ihrer Derivate zu gelangen.

Gemäß dem eben mitgetheilten *Beckmann*'schen Beweise war es nothwendig, zunächst durch directe Benzylirung die Benzyläther der beiden Benzilmonoxime darzustellen, unter sorgfältiger Berücksichtigung der Nebenproducte, und das Verhalten dieser Verbindungen bei der hydrolytischen Spaltung, sowie gegen Jodwasserstoffsäure zu prüfen. Ferner mußten die Einwirkungsproducte der isomeren Benzylhydroxylamine auf Benzil dargestellt, und die so gewonnenen Benzyläther mit den anderen verglichen, und ihre Structur in gleicher Weise ermittelt werden.

Der Ausführung dieser Versuche traten gewisse Schwierigkeiten entgegen. Vor allem lassen sich nämlich die Benziloxime und ihre Derivate viel schwieriger spalten als die entsprechenden Abkömmlinge der Benzaldoxime. Es gelang aus diesem Grunde nicht, durch hydrolytische Spaltung aus den verschiedenen Benzyläthern die zu Grunde liegenden Benzylhydroxylamine zu isoliren, sondern statt ihrer wurden stets nur die Producte einer weiter gehenden Zersetzung erhalten, aus denen nur indirect auf die Constitution der betreffenden Oximidogruppen geschlossen werden konnte.

Dagegen erwies sich die Jodwasserstoffsäure als ein ausgezeichnetes Reagens, um zu entscheiden, ob irgend ein Benzyläther ein Derivat des normalen oder des Iso-Benzylhydroxylamins sei. Erwärmt man nämlich eine kleine Probe der zu untersuchenden Substanz mit ein paar Tropfen gewöhnlicher Jodwasser-

stoffsäure, so entwickelt sich, falls die Verbindung ein Abkömmling des normalen Benzylhydroxylamins ist, nach wenigen Augenblicken der unverkennbare, furchtbare Geruch des Benzyljodids, welcher besonders deutlich hervortritt, wenn man die Probe mit etwas Wasser kocht. Leitet sich dagegen die Verbindung vom β-Benzylhydroxylamin ab, so wird auch bei andauerndem Erhitzen keine Spur Benzyljodid gebildet, und man bemerkt beim Kochen nur den Geruch von Jod. Diese Probe ist so empfindlich, daß zu ihrer Ausführung kaum 1 mg Substanz nöthig ist, ein Umstand, der sie für die Untersuchung und Bestimmung von Nebenproducten, welche nur in geringer Menge auftreten, besonders werthvoll macht. —

Benzyläther des α-Benzilmonoxims.

Eine Lösung von 1 Molecül α-Benzilmonoxim und 1 Atom Natrium in absolutem Alkohol wurde mit 1 Molecül Benzylchlorid versetzt und etwa eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Die anfangs dunkelgelbroth gefärbte Flüssigkeit nahm allmählich eine hellgelbe Farbe an, während sich gleichzeitig reichliche Mengen weißer Krystalle abschieden. Nach Beendigung der Reaction wurde der Alkohol zum Theil verdunstet, wobei sich die Menge der ausgeschiedenen Krystalle noch vermehrte. Dieses Product, ein Gemenge von Kochsalz und organischer Substanz, wurde abgesaugt, durch Waschen mit wenig Alkohol von der Mutterlauge befreit, darauf kurze Zeit mit Wasser digerirt, abermals abgesaugt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen. Die zurückgebliebenen weißen Krystalle, deren Gewicht ungefähr dem des angewandten Oxims gleichkam, waren nach einmaligem Umkrystallisiren aus heißem Alkohol völlig rein und schmolzen constant bei 94°.

Der Analyse zufolge war die Substanz der erwartete Benzyläther des α-Benzilmonoxims.

I. 0.1977 g Substanz gaben 0.5783 g Kohlensäure und 0.0951 g Wasser.

II. 0.2202 g Substanz gaben 9.2 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 749 mm Druck.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	80.00	79.77	— pCt.
H	5.40	5.35	— »
N	4.44	—	4.69 ».

Der Körper krystallisirt aus heißem Alkohol in derben, schiefwinkligen Prismen, ist sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem, ebenso verhält er sich gegen Ligroïn und Eisessig, ziemlich leicht löst er sich schon in der Kälte in Benzol, Aether und Chloroform. Mit Salzsäure verbindet sich die Substanz nicht.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen, welche einen öligen Rückstand hinterließen, wurden geringe Mengen einer hochschmelzenden Verbindung erhalten. Da dieselbe jedoch stickstofffrei war, also für den Zweck dieser Untersuchung kein directes Interesse bot, wurde dieselbe nicht weiter untersucht.

Nachweisbare Mengen irgend einer isomeren Verbindung waren in den Mutterlaugen nicht vorhanden.

Benzyläther des γ-Benzilmonoxims.

Die Benzylirung des γ-Benzilmonoxims wurde genau in der gleichen Weise ausgeführt, und auch in diesem Falle eine in Alkohol schwer lösliche Krystallmasse als Hauptproduct der Reaction erhalten. Nach dem Umkrystallisiren schmolz dieser Benzyläther constant bei 114^0.

Analyse:

I. 0.2049 g Substanz gaben 0.6036 g Kohlensäure und 0.1044 g Wasser.

II. 0.2397 g Substanz gaben 9.7 ccm feuchten Stickstoff bei 19^0 und 749 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{21}H_{17}NO_2$	I.	II.
C	80.00	80.34	— pCt.
H	5.40	5.66	— »
N	4.44	—	4.58 ».

Der Körper bildet schöne, derbe, zugespitzte Prismen; seine Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie die der α-Verbindung. Auch diese Substanz verbindet sich nicht mit Salzsäure. Wie bei der Benzylirung des α-Benzilmonoxims trat als Nebenproduct der Reaction neben öligen Substanzen ein hochschmelzender, stickstofffreier Körper auf, während das Suchen nach einem isomeren Benzyläther erfolglos blieb.

Spaltung der beiden Benzyläther durch Salzsäure.

Um näheren Aufschluß über die Constitution der beiden isomeren Benzyläther zu gewinnen, wurden dieselben zunächst der Spaltung durch concentrirte Salzsäure unterworfen. Nach der Gleichung

$$C_6H_5 . CO . C(NOC_7H_7)C_6H_5 + H_2O$$
$$= C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5 + NH_2C_7H_7O$$

durfte man als Producte dieser Spaltung einerseits Benzil, andrerseits entweder in beiden Fällen das gleiche oder zwei verschiedene Benzylhydroxylamine erwarten. Die beiden Aether erwiesen sich indessen der Einwirkung der Salzsäure weit weniger zugänglich als z. B. die entsprechenden Aether der Benzaldoxime, in Folge dessen die Reaction einen weniger glatten Verlauf nahm.

1. Benzyläther des α-Benzilmonoxims.

Kocht man die α-Verbindung mit concentrirter wässeriger Salzsäure im offenen Gefäß, so bleibt dieselbe selbst bei längerer Dauer des Versuches unverändert. Eine Probe des Aethers wurde deshalb mehrere Stunden mit Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt. Das Product der Reaction war eine anscheinend geschmolzen gewesene und dann wieder krystallinisch erstarrte Masse, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt des γ-Benzilmonoxim-Benzyläthers, 114°, zeigte und sich auch in allen übrigen Eigenschaften vollständig identisch mit dem genannten Körper erwies.

Unter den erwähnten Bedingungen findet also eine vollständige Umlagerung des α-Aethers in die γ-Verbindung statt.

Es war mithin nur nöthig, den Verlauf der Spaltung bei dem γ-Benzyläther weiter zu verfolgen.

2. Benzyläther des γ-Benzilmonoxims.

Wie sich schon aus dem eben Mitgetheilten ergiebt, wirkt Kochen mit Salzsäure auf die γ-Verbindung ebenfalls nicht ein, ebenso wenig kürzeres Erhitzen auf 100° mit Salzsäure im Rohr. Wurde das Rohr 20 Stunden auf diese Temperatur erhitzt, so zeigte eine schwache Gelbfärbung der ursprünglich weißen Krystalle den Beginn der Spaltung an. Wurde das Erhitzen sehr lange, bis zu 200 Stunden, fortgesetzt, so enthielt die Röhre ein auf der Salzsäure schwimmendes Oel, welches stark

nach Benzylchlorid roch und beim Reiben zu einer halbfesten Masse erstarrte. Die Substanz wurde abfiltrirt, das Benzylchlorid durch Pressen zwischen Fließpapier entfernt, und darauf die zurückbleibende Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisirt. Es schieden sich nadelförmige Krystalle aus, welche bei 95° schmolzen und beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge eine tiefe Violettfärbung gaben, also Benzil waren. Daneben konnten kleine Mengen Benzoësäure nachgewiesen werden.

Das salzsaure Filtrat hinterließ nach dem Eindampfen einen festen Rückstand, welcher *Fehling*'sche Lösung in der Kälte stark reducirte. Derselbe erwies sich bei näherer Untersuchung bis auf Spuren von Benzoësäure frei von organischer Substanz und bestand aus einem Gemisch von salzsaurem Hydroxylamin und Salmiak; weder die Blättchen des α-Benzylhydroxylamins, noch die Nadeln der β-Verbindung konnten aufgefunden werden.

Der γ-Benzyläther war also bei der Reaction in Benzil, Benzylchlorid, Benzoësäure, salzsaures Hydroxylamin und Salmiak gespalten.

War mithin auch nicht das gewünschte Spaltungsproduct, Benzylhydroxylamin, erhalten worden, so bewies doch die reichliche Bildung von Benzylchlorid, daß der fragliche Aether ein Derivat des α-Benzylhydroxylamins $NH_2 . O . C_7 H_7$ ist; denn nur aus derartigen Verbindungen kann die Benzylgruppe leicht abgespaltet werden.

Dieses Ergebniß steht übrigens im Einklang mit den Angaben, welche *Beckmann*[1]) über die Spaltung des Benzyläthers des α-Benzaldoxims macht. Diese Verbindung zerfällt nämlich, wenn man nicht ganz bestimmte Bedingungen einhält, in analoger Weise in Benzaldehyd, Benzylchlorid und Salmiak.

Versucht man die Spaltung des Benzyläthers des γ-Benzilmonoxims bei höherer Temperatur, z. B. bei 110°—120° auszuführen, so nimmt die Reaction in kürzerer Zeit genau denselben Verlauf.

Verhalten der beiden Benzyläther gegen Jodwasserstoffsäure.

In Anbetracht dessen, daß durch Salzsäure keine glatte Spaltung der beiden Aether erzielt wurde, war das Verhalten dieser Substanzen gegen Jodwasserstoffsäure von besonderer Wichtigkeit.

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 22, 743.

Beide Verbindungen verhalten sich diesem Agens gegenüber völlig gleich, indem beide bereits bei gelindem Erwärmen mit gewöhnlicher Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) reichliche Mengen von Jodbenzyl abscheiden. Wie *V. Meyer* und *Janny*[1]) seinerzeit gezeigt, und *Beckmann*[1]), sowie *Behrend*[1]) neuerdings bestätigt haben, liefert diese Thatsache den Beweis dafür, daß die Benzylgruppe nicht direct, sondern durch Vermittlung des Sauerstoffatoms mit dem Stickstoff verbunden ist. Befände sich nämlich die Benzylgruppe in directer Bindung mit dem Stickstoffatom, so müßte bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure Benzylamin entstehen, welches bekanntlich durch diese Säure selbst bei 200° nicht weiter verändert wird.

Um den Nachweis zu liefern, daß alles Benzyl als Jodid abgespaltet, und neben dem Ammoniak keine Spur Benzylamin gebildet wird, wurde von beiden Aethern je 1 g etwa ½ Stunde mit starker Jodwasserstoffsäure gekocht, das entstandene Benzyljodid mit Aether extrahirt, die Flüssigkeit mit Alkali übersättigt, und darauf die flüchtigen Producte durch Destillation übergetrieben und in verdünnter Salzsäure aufgefangen. In beiden Fällen wurde aus der stark concentrirten, vorgelegten Flüssigkeit durch Platinchlorid ein gelber Niederschlag gefällt, welcher frei von organischer Substanz war und sich auch bei der mikroskopischen Prüfung als reiner Platinsalmiak erwies.

Beide Benzyläther werden also von Jodwasserstoffsäure im Sinne der folgenden Gleichungen zersetzt:

$$C_6H_5 . CO . C(N . O . C_7H_7) . C_6H_5 + 4HJ$$
$$= C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5 + C_7H_7J + NH_4J + J_2,$$

und beide Verbindungen leiten sich mithin vom α-Benzylhydroxylamin ab.

Umwandlung der α-Verbindung in die γ-Verbindung.

Es ist bereits erwähnt, daß der Benzyläther des α-Monoxims beim Erhitzen mit concentrirter wässeriger Salzsäure im Rohr in die γ-Verbindung umgewandelt wird. Noch leichter und glatter vollzieht sich der Proceß, wenn man die Salzsäure in Gasform anwendet.

Leitet man in eine durch Eis gekühlte ätherische Lösung des α-Benzyläthers längere Zeit trockenes Salzsäuregas ein, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers fast reiner γ-Benzyläther. Das Product

[1]) a. a. O.

zeigt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt der γ-Verbindung 114°, sowie alle übrigen Eigenschaften derselben.

Es ist bemerkenswerth, daß derselbe Proceß, welcher das α-Benzaldoxim in das structurverschiedene β-Benzaldoxim überführt, hier den Benzyläther eines Ketoxims in eine structuridentische, stereochemisch isomere Verbindung umwandelt.

Behandelt man den Benzyläther des γ-Monoxims in gleicher Weise, so bleibt er, wie zu erwarten war, unverändert.

Erhitzen mit Alkohol, selbst auf 200°, vermag den α-Aether nicht in die γ-Verbindung umzulagern.

Die erwähnten Versuche zeigen, daß die γ-Modification der beiden Aether die beständigere ist, in welche die andere bei energischen Eingriffen übergehen kann, genau entsprechend dem Verhalten der freien Oxime.

Benzylirung der Benzilmonoxime nach der Methode von *Japp* und *Klingemann*.

Bei der Benzylirung der beiden Benzilmonoxime wurde, wie bereits angegeben ist, aus jedem dieser Körper nur ein Benzylderivat erhalten, während bei der Methylirung der Benzildioxime nach der Methode von *Japp* und *Klingemann* bekanntlich neben den Methyläthern anders constituirte Isomere derselben entstehen.

Beckmann[1]) hat hervorgehoben, daß letzteres vielleicht an der Methode der Aetherificirung liegen könne. In der That erhielt er, als er Benzaldoxim nach der Methode von *Japp* und *Klingemann*[2]) benzylirte, neben dem normalen Reactionsproduct, dem α-Aether, geringe Mengen der β-Verbindung, und ebenso entstanden bei der gleichen Benzylirung des Acetoxims zwei Benzyläther desselben.

Die Benzylirung der Benzilmonoxime wurde daher ein zweites Mal zum Vergleich nach der erwähnten Methode vorgenommen. Nach *Beckmann's* Beobachtung war zu erwarten, daß nunmehr, außer den vorher beschriebenen normalen Benzyläthern, als Nebenproduct kleine Mengen von Derivaten des β-Benzylhydroxylamins entstehen würden. Dies ist in der That der Fall. Man erhält zwar auch jetzt in reichlicher Menge die normalen Benzyläther der Oxime; allein in ganz kleiner,

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 22, 439.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 247, 201.

immerhin aber sicher nachweisbarer Menge, entsteht daneben aus beiden Oximen das Anhydroderivat eines structurisomeren Benzyläthers, welcher sich vom β-Benzylhydroxylamin ableitet.

a. Benzylirung von α-Benzilmonoxim.

Zu einer alkoholischen Lösung von 1 Molecül α-Benzilmonoxim und 2 Molecülen Benzylchlorid, welche auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt wurde, ließ man 2 Molecüle Natriumalkoholat im Laufe mehrerer Stunden hinzutropfen. Sodann wurde zur Entfernung des unangegriffenen Benzylchlorids und des Benzylalkohols Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet. Hierbei schied sich im Destillationskolben ein Oel ab, welches in Aether aufgenommen wurde. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb eine weiße Krystallmasse, welche von der Mutterlauge abgesaugt und mit Alkohol gewaschen sich als der bereits beschriebene, bei 94⁰ schmelzende, normale Benzyläther des α-Benzilmonoxims erwies. Die Ausbeute an diesem Product war indessen erheblich geringer als nach der zuerst angewandten Methode.

Aus den eingedampften Mutterlaugen konnten sehr geringe Mengen eines in Nadeln krystallisirenden, stickstoffhaltigen Körpers isolirt werden, welcher nach mehrfachem Umkrystallisiren constant bei 114⁰ schmolz.

Von dem bei derselben Temperatur schmelzenden Benzyläther des γ-Benzilmonoxims unterschied sich die Verbindung durch ihre Fähigkeit, sich mit concentrirter Salzsäure zu verbinden.

b. Benzylirung von γ-Benzilmonoxim.

Derselbe Versuch wurde in der gleichen Weise mit dem γ-Monoxim durchgeführt und lieferte ein völlig analoges Ergebniß. Auch hier konnten neben dem normalen Product der Reaction, dem bei 114⁰ schmelzenden Benzyläther des γ-Benzilmonoxims, aus den eingedampften Mutterlaugen sehr geringe Mengen der eben erwähnten basischen Verbindung vom gleichen Schmelzpunkt gewonnen werden.

Dieser letztere Körper ist identisch mit dem Anhydroproducte, welches aus β-Benzylhydroxylamin und Benzil entsteht (vgl. S. 74), und ist ein echtes Derivat des β-Benzylhydroxylamins.

Die Benzylirung nach der Methode von *Japp* und *Klingemann* verläuft mithin bei den Benzilmonoximen in derselben Weise wie nach

Beckmann bei dem Benzaldoxim, indem neben den Hauptproducten der Reaction geringe Mengen structurverschiedener Substanzen gebildet werden, welche Derivate des β-Benzylhydroxylamins sind. —

Durch die mitgetheilten Versuche wird bereits zur Genüge dargethan, daß in den beiden isomeren Benzilmonoximen structuridentische Derivate des α-Benzylhydroxylamins vorliegen. Es war indessen wünschenswerth, den Beweis dafür auch auf dem Wege der Synthese zu erbringen und zugleich womöglich structurverschiedene Isomeren jener Aether darzustellen, um deren abweichendes Verhalten kennen zu lernen und mit dem der normalen Benzyläther vergleichen zu können. Aus diesem Grunde wurde die Einwirkung von α- und β-Benzylhydroxylamin auf Benzil untersucht.

Einwirkung von α-Benzylhydroxylamin auf Benzil.

1 Molecül Benzil wurde in Alkohol gelöst, zu der erkalteten Flüssigkeit 1 Molecül salzsaures α-Benzylhydroxylamin hinzugegeben, und die Lösung bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Am nächsten Tage hatte eine Abscheidung von Krystallen stattgefunden, deren Schmelzpunkt bei 114^0 lag. Dieselben erwiesen sich in jeder Beziehung identisch mit dem durch Benzylirung von γ-Benzilmonoxim erhaltenen Benzyläther.

Das alkoholische Filtrat wurde bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet; der Rückstand enthielt neben unverändertem Benzil, welches durch seinen Schmelzpunkt (95^0) und sein Verhalten gegen alkoholisches Kali deutlich nachgewiesen werden konnte, geringe Mengen langer, nadelförmiger, weißer Krystalle, welche bei etwa 175^0 schmolzen. Dieselben waren stickstofffrei und wurden, da sie für den Zweck unserer Untersuchung ohne Bedeutung waren, nicht näher untersucht.

Derselbe Versuch wurde bei Wasserbadtemperatur wiederholt. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich derbe Krystalle vom Schmelzpunkt 114^0 aus, welche ohne Mühe gleichfalls als der Benzyläther des γ-Benzilmonoxims erkannt wurden. Die Ausbeute war in diesem Falle quantitativ. Nebenproducte hatten sich bei der Reaction nicht gebildet.

Es wurde nun geprüft, ob bei Gegenwart von Alkali, also bei Anwendung der freien Base statt des salzsauren Salzes des α-Benzylhydroxylamins, die Reaction vielleicht in der Weise verliefe, daß an Stelle des γ-Benzyläthers die α-Verbindung gebildet würde.

Zu einer alkoholischen Lösung von 1 Molecül Benzil wurden in der Kälte 1 Molecül α-Benzylhydroxylamin und 3 Molecüle Aetznatron, in wenig Wasser gelöst, hinzugegeben, und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Flüssigkeit färbte sich bei dem Zusatz des Alkali tief gelbroth. Am nächsten Tage war sie heller geworden, und es hatten sich daraus glänzende Krystalle abgeschieden, welche sich durch ihren Schmelzpunkt 114^0 und ihre sonstigen Eigenschaften ebenfalls als der Benzyläther des γ-Benzilmonoxims zu erkennen gaben. Außer diesem Product konnte nur noch unverändertes Benzil gewonnen werden.

Einwirkung von β-Benzylhydroxylamin auf Benzil.

Eine alkoholische Lösung von 1 Molecül Benzil wurde in der Kälte mit 1 Molecül salzsaurem β-Benzylhydroxylamin — nach *Beckmann* aus dem Benzyläther des β-Benzaldoxims durch Erhitzen mit Salzsäure gewonnen — versetzt und sich selbst überlassen.

Als die Flüssigkeit am nächsten Tage in Wasser gegossen wurde, schied sich ein hellgelb gefärbter Körper ab, der aus unverändertem Benzil bestand; irgend welche Einwirkung hatte nicht stattgefunden.

Ebensowenig reagirten Benzil und salzsaures β-Benzylhydroxylamin auf einander, als gleiche Molecüle derselben in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade digerirt oder andauernd im Rohr auf 100^0 erhitzt wurden.

Es stimmt dies mit einer Angabe von *Beckmann*[1]) überein, welcher bemerkt, daß β-Benzylhydroxylamin auf Benzil nur in alkalischer Lösung zu wirken scheine.

Anhydroverbindung $C_{21}H_{15}NO$.

Bei höherer Temperatur, im Rohr bei 130^0, fand indessen doch eine Reaction zwischen dem Benzil und dem salzsauren β-Benzylhydroxylamin statt. Zu dem Inhalt des Rohres wurde tropfenweise Wasser hinzugefügt; dabei schieden sich Krystalle ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 114^0 schmolzen. Die Ausbeute an diesem Product war nur mäßig.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0.1440 g Substanz gaben 0.4508 g Kohlensäure und 0.0693 g Wasser.

II. 0.1610 g Substanz gaben 0.5005 g Kohlensäure und 0.0794 g Wasser.

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 22, 440.

III. 0.2346 g Substanz gaben 0.7283 g Kohlensäure und 0.1116 g Wasser.
IV. 0.1833 g Substanz gaben 0.5727 g Kohlensäure und 0.0838 g Wasser.
V. 0.1611 g Substanz gaben 6.9 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 751 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden					
$C_{21}H_{15}NO$		I.	II.	III.	IV.	V.	
C	84.84	85.33	84.78	84.67	85.22	—	pCt.
H	5.05	5.35	5.48	5.29	5.08	—	»
N	4.71	—	—	—	—	4.82	» .

Die gefundenen Zahlen stimmen auf die Formel eines Benzilmonoximbenzyläthers minus 1 Molecül H_2O:

$$C_{21}H_{17}NO_2 - H_2O = C_{21}H_{15}NO.$$

Aus Alkohol krystallisirt die Substanz in breiten, flachen Nadeln; dieselben sind in kaltem Alkohol mäßig, in Aether leicht löslich.

Mit concentrirter Salzsäure verbindet sich der Körper zu einem Chlorhydrat, welches durch Wasser bereits in der Kälte wieder zersetzt wird.

In welcher Weise die Wasserabspaltung aus dem vermuthlich zuerst entstandenen Benzyläther eines isomeren Benzilmonoxims erfolgt ist, läßt sich vorläufig noch nicht sagen, wahrscheinlich ist indessen hierbei auch die zweite Carbonylgruppe des Benzils in Mitleidenschaft gezogen, da salzsaures Hydroxylamin selbst im Rohr bei 130° nicht auf den Körper einwirkt.

Die Substanz ist, wie schon gesagt, identisch mit dem Körper, welcher in sehr kleiner Menge als Nebenproduct bei der Benzylirung des α- und γ-Benzilmonoxims nach der Methode von *Japp* und *Klingemann* erhalten wird.

Neben diesem Körper entstehen sehr geringe Quantitäten eines hochschmelzenden, in Aether unlöslichen, stickstoffhaltigen Productes, welches indessen aus Mangel an Material nicht analysirt werden konnte.

Einen ähnlichen Verlauf nimmt die Reaction, wenn β-Benzylhydroxylamin in alkalischer Lösung auf das Benzil einwirkt.

Zu 1 Molecül Benzil in Alkohol wurden 1 Molecül salzsaures β-Benzylhydroxylamin und 3 Molecüle Aetznatron hinzugegeben. Die Flüssigkeit trübte sich und färbte sich rasch dunkel rothgelb. Nach etwa 12stündigem Stehen wurde die heller gewordene Flüssigkeit in

Wasser gegossen. Es schied sich dabei ein gelbes Oel ab, welches in Aether aufgenommen wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein gelb gefärbtes Oel, welches beim Verreiben mit absolutem Alkohol und wenig concentrirter wässeriger Salzsäure allmählich krystallinisch erstarrte.

Die abgesogene Krystallmasse wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es wurden auf diese Weise flache Nadeln erhalten, welche sich als identisch erwiesen mit dem vorher beschriebenen Anhydroproduct vom Schmelzpunkt 114°.

Außer dieser Verbindung konnten aus den öligen Mutterlaugen nur noch sehr geringe Mengen eines Körpers erhalten werden, welcher sich nicht mit Salzsäure verbindet.

Derselbe Versuch wurde dahin abgeändert, daß statt des großen Ueberschusses von Aetznatron zu der Lösung von Benzil und salzsaurem β-Benzylhydroxylamin wenig mehr als die berechnete Menge Soda, in wenig Wasser gelöst, hinzugesetzt wurde. Auffallender Weise trat indessen unter diesen Umständen selbst nach zweitägigem Stehen in der Kälte keine Einwirkung ein, da beim Eingießen der Lösung in Wasser nur unverändertes Benzil ausfiel.

Dieser Fall bietet einen deutlichen Beleg für den günstigen Einfluß des Aetzalkalis bei der Darstellung von Oximidoverbindungen.

Erst bei längerem Erhitzen der mit Soda versetzten Flüssigkeit auf dem Wasserbade trat die Reaction ein; Kochsalz schied sich aus, und beim Eingießen in Wasser wurde ein gelbes Oel erhalten, welches, wie oben behandelt, den gleichen Körper vom Schmelzpunkt 114° lieferte.

Bei fortgesetztem Eindampfen und Verreiben der jedesmaligen Mutterlaugen mit absolutem Alkohol wurden immer weitere Krystallisationen dieses Körpers erhalten, welche aber beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol deutlich erkennen ließen, daß ihnen ein Körper von anderer Krystallform beigemengt war.

Benzyläther eines structurisomeren Benzilmonoxims. *i*-Benzilmonoximbenzyläther.

Diese zweite Substanz erwies sich als schwer löslich in Aether; beim Ausziehen des Krystallgemenges mit Aether blieb sie daher ungelöst zurück und konnte durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden.

Die Ausbeute an diesem Producte war sehr gering.

Die Analyse ließ den Körper als den zunächst erwarteten Benzyläther eines structurisomeren Benzilmonoxims erkennen, welcher aus den Componenten in normaler Weise ohne Abspaltung eines zweiten Molecüls Wasser entstanden ist.

I. 0.1626 g Substanz gaben 0.4771 g Kohlensäure und 0.0822 g Wasser.

II. 0.1631 g Substanz gaben 7.1 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	80.00	79.95	—	pCt.
H	5.40	5.63	—	»
N	4.44	—	4.88	» .

Der Körper krystallisirt aus Alkohol in feinen Nädelchen, schmilzt glatt bei 137° und verbindet sich nicht mit Salzsäure. Er löst sich mäßig leicht in Alkohol, sehr schwer in Aether.

Um nachzuweisen, daß der Körper im Gegensatz zu dem durch weitere Wasserabspaltung entstandenen Product noch eine Carbonylgruppe enthält, wurde eine Probe der Substanz mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Eingießen der Flüssigkeit in Wasser schied sich ein weißer Niederschlag aus, welcher sich in wässerigen Alkalien löste und durch Säuren aus der alkalischen Lösung wieder ausgefällt wurde. Da das Ausgangsproduct in Alkalien unlöslich ist, so war die Löslichkeit des neu entstandenen Körpers offenbar durch den Ersatz des Sauerstoffatomes einer vorhandenen Carbonylgruppe durch die Isonitrosogruppe bewirkt.

Spaltung der durch Einwirkung von β-Benzylhydroxylamin auf Benzil erhaltenen Producte durch Salzsäure.

Auch die Spaltung der mit Hülfe von β-Benzylhydroxylamin gewonnenen Körper durch Salzsäure nahm nicht den glatten Verlauf, wie dies bei den Derivaten der Benzaldoxime der Fall ist; immerhin waren die entstandenen Producte in charakteristischer Weise von denjenigen verschieden, welche bei der Spaltung des α- und γ-Benzyläthers erhalten worden waren.

a. Spaltung des *i*-Benzyläthers.

Wie die isomeren Verbindungen wurde auch der *i*-Benzyläther beim Kochen mit concentrirter Salzsäure im offenen Gefäß nicht angegriffen, und auch beim Erhitzen auf 100° im Rohr war keine Einwirkung bemerkbar. Wurde indessen die Temperatur auf 120° oder höher gesteigert, so trat Spaltung ein.

Beim Oeffnen des Rohres entwich ein Gas, welches mit grüngesäumter Flamme brannte. Der in Salzsäure unlösliche Theil der Reactionsproducte bestand zum größten Theil aus Benzoësäure, neben der wenig Benzil nachgewiesen werden konnte. Von Benzylchlorid, welches bei der Spaltung des α- und γ-Benzyläthers in reichlicher Menge auftrat, war keine Spur gebildet worden.

Die salzsaure Flüssigkeit hinterließ nach dem Eindampfen eine weiße Krystallmasse. Dieselbe war frei von Substanzen, welche *Fehling*'sche Lösung in der Kälte reduciren, enthielt also weder das Chlorhydrat des Hydroxylamins, noch das des β-Benzylhydroxylamins. Auch die charakteristischen Blättchen des salzsauren α-Benzylhydroxylamins waren nicht vorhanden, und ebensowenig ließ sich Salmiak nachweisen.

Die Krystallmasse erwies sich vielmehr als das Chlorhydrat einer organischen Base, welche sich auf Zusatz von Alkali in feinen Nädelchen ausschied. Dieselbe ist leicht löslich in Alkohol, schmilzt bei etwa 85° und liefert in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein Doppelsalz. Leider gestattete die geringe Menge keine nähere Untersuchung dieser Substanz.

b. Spaltung des Anhydrokörpers.

Der wasserärmere Körper vom Schmelzpunkt 114° wurde von concentrirter Salzsäure erst bei etwa 150° energisch angegriffen, wobei gleichfalls ein brennbares Gas gebildet wurde. Unter den Spaltungsproducten konnte Benzil mit Leichtigkeit in beträchtlicher Menge nachgewiesen werden, während wiederum kein Benzylchlorid entstanden war. Der Rückstand der salzsauren Flüssigkeit enthielt auch in diesem Falle keine Substanzen, welche *Fehling*'sche Lösung in der Kälte reduciren; dagegen reichliche Mengen Salmiak.

Die Spaltung des Körpers war offenbar in sehr complexer Weise verlaufen; eine Isolirung und Reindarstellung der einzelnen Producte war bei den zu Gebote stehenden Mengen nicht wohl durchführbar.

Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure.

Mit Sicherheit wurde die Constitution des *i*-Benzyläthers und der Anhydroverbindung an ihrem Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure erkannt. Beide entwickelten nämlich beim Erhitzen mit dieser Säure bis auf 200^0 im Gegensatz zu dem α- und γ-Benzyläther keine Spur von Benzyljodid.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, befindet sich die Benzylgruppe in den beiden Substanzen, welche durch die Einwirkung des β-Benzylhydroxylamins auf das Benzil gebildet werden, in directer Bindung mit dem Stickstoffatom, kann also nicht wie aus dem α- und β-Aether leicht abgespaltet werden.

Bemerkt sei noch, daß auch jener Körper vom Schmelzpunkt ca. 175^0 (vergl. S. 73), der unter den gleichen Bedingungen entsteht, sich ebenso verhält.

Durch die beschriebenen Versuche ist der Beweis geführt, daß die beiden Benzilmonoxime eine und dieselbe Oximidogruppe, N = OH, enthalten, und zwar mit derselben Sicherheit, mit welcher die verschiedene Structur der Oximidogruppen, N—OH und $\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{O}\!>$, in den beiden Benzaldoximen erwiesen ist.

Zusammenfassung der Versuche mit den Benzilmonoximen.

Die mitgetheilten Thatsachen lassen über die Constitution der beiden Benzilmonoxime keinen Zweifel aufkommen, wie eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten Versuchsergebnisse lehrt.

Beide Körper haben die gleiche procentische Zusammensetzung und das gleiche Moleculargewicht.

Beide entstehen aus Benzil und Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur.

Beide sind nicht physikalisch, sondern im echten Sinne chemisch isomer, da sie auch isomere Esterarten liefern, aus welchen durch

Verseifung mittelst Alkali in der Kälte die Monoxime wieder gewonnen werden, und zwar aus den α-Estern das α-, aus den γ-Estern das γ-Monoxim.

Beide sind echte Ketone, in welchen die Gruppe CO unzweifelhaft nachgewiesen werden kann: sie verbinden sich, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, weiter mit Hydroxylamin und liefern dabei zwei verschiedene Dioxime. Beide Monoxime verbinden sich zudem mit Phenylhydrazin zu amorphen, gelben Hydrazonen.

Beide enthalten endlich die gleiche Oximidogruppe, sind also Abkömmlinge ein und desselben Hydroxylamins, denn beide liefern bei der Benzylirung Benzyläther, welche mit Jodwasserstoffsäure behandelt mit gleicher Leichtigkeit Jodbenzyl abspalten, also Derivate des α-Benzylhydroxylamins sind. Bei der Benzylirung nach der Methode von *Japp* und *Klingemann* entsteht wie in analogen Fällen neben diesen Producten in sehr geringer Menge ein Derivat eines structurisomeren Benzilmonoxims. In Uebereinstimmung damit entsteht aus Benzil und dem α-Benzylhydroxylamin der Benzyläther des γ-Monoxims, in den der Aether des α-Monoxims mit großer Leichtigkeit übergeht, während aus Benzil und β-Benzylhydroxylamin jenes Derivat des structurisomeren Benziloxims entsteht.

Alle beobachteten Thatsachen stehen im besten Einklang mit einander und beweisen, daß das α- und γ-Monoxim des Benzils structuridentische, stereochemisch verschiedene Substanzen sind.

B. Die Dioxime des Benzils.

Schon seit längerer Zeit sind zwei verschiedene Dioxime des Benzils bekannt; ein drittes ist im Laufe dieser Untersuchungen entdeckt worden. Bei den meisten Reactionen, welche zur Bildung von Benzildioximen führen — Einwirkung von salzsaurem oder freiem Hydroxylamin auf Benzil oder die Monoxime des Benzils bei verschiedenen Temperaturen — entstehen Gemenge von zwei, in manchen Fällen sogar von allen drei Isomeren. Man kann indessen die Versuchsbedingungen so einrichten, daß sich ein bestimmtes Dioxim ausschließlich oder doch in weitaus überwiegender Menge bildet. Es mögen daher zunächst die Bildungs- und Darstellungsweisen der einzelnen Oxime betrachtet werden.

Bildung und Darstellung von α-Dioxim.

Am längsten bekannt ist das α-Dioxim des Benzils, welches von *V. Meyer* und *H. Goldschmidt* [1]) im Jahre 1883 durch Digestion von α-Benzilmonoxim mit salzsaurem Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung dargestellt wurde. Wie bereits oben (vgl. S. 62) erwähnt wurde, vollzieht sich diese Reaction auch in der Kälte; noch rascher wirkt in diesem Falle freies Hydroxylamin. Bei einer Reihe weiterer Reactionen tritt das Oxim als Nebenproduct auf; am vortheilhaftesten gewinnt man jedoch diesen Körper durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Benzil.

Löst man Benzil in wenig heißem Methyl- oder Aethylalkohol auf, fügt etwas mehr als die zur Bildung eines Dioxims nothwendige Menge gepulverten salzsauren Hydroxylamins und ein paar Tropfen Salzsäure hinzu und digerirt das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, so beginnt nach 1—1$^1/_2$ Stunden das α-Dioxim sich in Gestalt eines schweren, weißen, krystallinischen Pulvers auszuscheiden, dessen Menge rasch zunimmt. Da die Bildung des Oxims sich nur allmählich vollzieht, muß die Digestion längere Zeit fortgesetzt werden; es empfiehlt sich, bei Verarbeitung größerer Mengen von Benzil je nach Verlauf von etwa zwei Stunden das gebildete Dioxim abzufiltriren und das Filtrat von neuem mit einer kleinen Menge salzsauren Hydroxylamins zu versetzen und weiter zu erhitzen.

Sobald keine weitere Ausscheidung erfolgt, ist die Reaction beendigt. Aus den Mutterlaugen lassen sich nicht unbeträchtliche Mengen des als Nebenproduct gebildeten β-Dioxims gewinnen (vgl. S. 82). Zur völligen Reinigung braucht man das erhaltene α-Dioxim nur mit Alkohol, in dem es fast unlöslich ist, auszukochen und auszuwaschen.

Aus 100 g Benzil gewinnt man im Durchschnitt 95 g α-Dioxim, d. h. 82 % der theoretischen Ausbeute.

Bildung und Darstellung von β-Dioxim.

Das β-Dioxim wurde bald nach der Auffindung der α-Verbindung von *H. Goldschmidt* [2]) entdeckt, als derselbe Benzil mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol im Rohr auf 170° erhitzte. Der-

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 16, 1616.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 16, 2177.

selbe Forscher beobachtete, daß sich das α-Dioxim in die β-Verbindung verwandelt, wenn man Alkohol längere Zeit gleichfalls bei einer Temperatur von 170° auf dasselbe einwirken läßt. Der Bildung als Nebenproduct bei der Darstellung der α-Verbindung wurde bereits gedacht. Bei der Einwirkung freien oder salzsauren Hydroxylamins in der Kälte auf die beiden Benzilmonoxime werden nur geringe Mengen von β-Dioxim gebildet.

Die Reingewinnung dieses Oxims aus den Mutterlaugen von der α-Dioxim-Darstellung ist mit Schwierigkeiten und beträchtlichen Verlusten verknüpft, da neben demselben gleichzeitig etwas Monoxim entsteht, welches ähnliche Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse besitzt, wie das Dioxim.

Am besten verfährt man folgendermaßen: Nachdem durch einmaliges Umkrystallisiren oder einmalige fractionirte Fällung der größte Theil des beigemengten, schwächer sauren Monoxims entfernt ist, digerirt man das Gemisch einige Zeit mit Alkohol und überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin. Krystallisirt man dann das erhaltene Product aus wenig heißem, starkem Alkohol um, so bleibt etwas α-Dioxim ungelöst zurück, und im Filtrat scheidet sich reines β-Dioxim aus.

Man erhält auf diese Weise aus 100 g Benzil etwa 10—12 g β-Dioxim, d. h. etwa 10% der Theorie.

Für die Darstellung größerer Mengen β-Dioxims empfiehlt es sich am meisten, das leicht darstellbare reine α-Dioxim mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht absoluten Alkohols mehrere Stunden im Rohr auf 170°—180° zu erhitzen. Die Umlagerung erfolgt so gut wie quantitativ, und das gebildete Product ist sofort fast völlig rein. Dabei ist indessen darauf zu achten, daß der angewandte Alkohol möglichst wasserfrei ist, und daß die Temperatur nie längere Zeit über 180° steigt, da sich sonst gleichzeitig eine gewisse Menge des Dioxims in sein Anhydrid verwandelt, wodurch Reinheit und Ausbeute des gewünschten Productes erheblich vermindert werden können. Der Körper wird nöthigenfalls noch einmal aus heißem Alkohol umkrystallisirt.

Bildung und Darstellung von γ-Dioxim.

Die Entstehung des γ-Dioxims ist bis jetzt nur bei der Einwirkung freien Hydroxylamins in der Kälte auf γ-Monoxim beobachtet worden.

Seine Darstellung geschieht in folgender Weise:

Man löst 1 Th. γ-Monoxim vom Schmelzpunkt 113°—114° und 4 Th. Aetznatron in so viel kaltem Wasser, daß eine klare Lösung entsteht, fügt 2 Th. salzsaures Hydroxylamin hinzu und läßt das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der sehr große Ueberschuß von Hydroxylamin (etwa 6 Mol. auf 1 Mol. Monoxim) und Aetznatron dient dazu, um den Verlauf der Reaction zu beschleunigen und die gesammte Menge des Monoxims in Dioxim überzuführen, da sich Gemenge von γ-Monoxim und γ-Dioxim nur unvollkommen trennen lassen. Während des Stehens scheiden sich in der Regel aus der Lösung allmählich einzelne glänzende, derbe Krystalle aus; dieselben sind in reinem Wasser leicht löslich und bestehen aus dem Natriumsalz des gebildeten Dioxims. Das Ende der Reaction erkennt man daran, daß die Farbe der Lösung, welche anfangs tief gelb ist und mit dem Fortschreiten der Umsetzung mehr und mehr verblaßt, nicht mehr an Intensität verliert, was nach 1—2 Tagen der Fall ist. Man verdünnt darauf die Lösung mit Wasser, filtrirt, wenn nöthig, und säuert mit stark verdünnter Salzsäure unter Vermeidung stärkerer Erwärmung die Flüssigkeit an. Der sich ausscheidende, röthlich-weiße Niederschlag besteht zum Theil aus einem Harz, welches rasch krystallinisch erstarrt, zum Theil aus mikroskopischen Nädelchen. Dieses Product ist zum weitaus größten Theile γ-Dioxim, enthält jedoch daneben kleine Mengen von α- und von β-Dioxim. Zur Reinigung schüttelt man den scharf abgesaugten und abgepreßten Niederschlag tüchtig mit etwa der zehnfachen Menge kalten absoluten Alkohols, wobei die sehr geringen Mengen des α-Dioxims ungelöst zurückbleiben. Läßt man nun das Filtrat in einer Glasschale freiwillig nahezu eindunsten, so erhält man eine aus feinen, seideglänzenden Nadeln bestehende Krystallisation. Die oben an den Wänden der Schale haftenden Massen sind meist gefärbt und ziemlich unrein, während die später auf dem Grunde der Schale ausgeschiedenen Antheile nahezu farblos und fast völlig rein sind. Man hebt die letzteren Partien getrennt aus der Schale, saugt die geringe Menge Mutterlauge scharf ab, ohne indessen wegen der großen Löslichkeit der Substanz mit Alkohol nachzuwaschen und läßt den Körper nochmals aus Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur auskrystallisiren. Die Krystallmassen, die sich jetzt auf dem Grunde der Schale ausscheiden, sind schneeweiß und stellen die völlig reine Verbindung dar, welche nur noch zwischen Fließpapier

abgepreßt zu werden braucht. Aus den unreineren Massen kann man durch Wiederholung desselben Verfahrens weitere Mengen reiner Substanz darstellen; man kann auf diese Weise ohne Schwierigkeit etwa die Hälfte des Gewichtes der Ausgangssubstanz an reinem γ-Dioxim gewinnen. Bei allen Operationen ist Erwärmung, zumal längere Zeit dauernde, zu vermeiden, da hierdurch die Bildung von α- und β-Dioxim, sowie von Dioximanhydrid begünstigt wird.

Eigenschaften des α-Dioxims.

Das α-Dioxim ist ein weißes Krystallpulver, das unter dem Mikroskop als Haufwerk rhombischer Blättchen erscheint, und bei 237° unter Zersetzung schmilzt. Scheidet es sich sehr allmählich aus alkoholischen Flüssigkeiten aus, so bildet es deutlich erkennbare Nädelchen. Es ist unlöslich in Wasser, nahezu unlöslich in Eisessig, Aether und Alkohol. Von letzterm lösen 100 Th. bei 17° 0.05 Th. α-Dioxim. In Alkalien löst es sich farblos.

Eigenschaften des β-Dioxims.

Das β-Dioxim krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln, welche 1 Mol. Krystallalkohol enthalten.

0.5117 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0.0800 g an Gewicht.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_2 + C_2H_6O$	Gefunden
C_2H_6O	16.08	15.63 pCt.

Auf dem Wasserbade verliert das β-Dioxim rasch seinen Alkohol, jedoch ohne zu schmelzen; die Krystalle werden dabei weiß und undurchsichtig. Die Verbindung schmilzt bei 206°—207° unter Zersetzung. Sie ist etwas löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Aether, Eisessig und Alkohol. Von letzterem lösen 100 Th. bei 17° 15.26 Th. β-Dioxim. Die β-Verbindung ist also in Alkohol 300mal so löslich als die α-Form.

Eigenschaften des γ-Dioxims.

Das γ-Benzildioxim krystallisirt aus Alkohol in feinen, seideglänzenden Nädelchen, welche ein sehr charakteristisches Verhalten zeigen. Bringt man nämlich eine zwischen Fließpapier getrocknete kleine Probe der Substanz — bei größeren Mengen ist die Erscheinung weniger deutlich —

auf ein im Wasserbad erhitztes Uhrglas, so schmilzt dieselbe, um sofort wieder zu einer harten, krystallinischen Masse zu erstarren. Erhitzt man dieses Product im Capillarröhrchen weiter, so verflüssigt es sich bei 164^0—166^0 zum zweiten Male, erstarrt jedoch gleich darauf abermals zu einer Krystallmasse. Steigert man die Temperatur noch mehr, nämlich bis auf 207^0, so schmilzt die Substanz endlich zum dritten Male, diesmal jedoch unter gleichzeitiger Zersetzung. Die Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung liegt in Folgendem. Die aus Alkohol krystallisirte Substanz besitzt einen Gehalt an Krystallalkohol. Allerdings haben mehrere Bestimmungen des Gewichtsverlustes, den die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure oder bei 100^0 erleidet, keine unter einander stimmenden Werthe geliefert, da die Substanz sehr rasch verwittert; doch deuten die gefundenen Zahlen auf 1 Mol. Krystallalkohol hin. Der Alkoholgehalt der Substanz wurde überdies mit Hülfe von Acetylchlorid und Benzoylchlorid nachgewiesen. Erwärmt man nämlich die lufttrockene Verbindung einen Augenblick mit den genannten Reagentien und darauf mit Wasser und etwas Alkali, so tritt der charakteristische Geruch des Essigesters bezw. Benzoësäureesters in unverkennbarer Weise auf. Bei dem ersten Schmelzen der Substanz entweicht dieser Krystallalkohol, und es hinterbleibt alkoholfreies γ-Dioxim. Dieses seinerseits schmilzt bei 164^0—166^0, geht dabei aber in das höher schmelzende β-Dioxim über. Daher erstarrt die geschmolzene Masse abermals und zeigt nun den Schmelz- und Zersetzungspunkt des β-Dioxims, 207^0.

Um die beschriebene Erscheinung beobachten zu können, muß man die Substanz rasch auf 100^0, bezw. 165^0 erhitzen, bei langsamem Erwärmen tritt kein Schmelzen, sondern nur ein Zusammensintern ein.

Der bei 165^0 liegende Schmelzpunkt bietet übrigens auch das bequemste Mittel dar, um den Grad der Reinheit des γ-Dioxims zu prüfen. Nur sehr reine Präparate schmelzen nämlich bei der genannten Temperatur zu einer klaren Flüssigkeit; bei der Anwesenheit auch nur geringer Spuren von β-Dioxim erhält man statt dessen eine trübe Flüssigkeit, bei etwas größeren Mengen von Verunreinigung wird die Masse nur halbflüssig oder sintert nur noch an einzelnen Stellen zusammen.

Für die Analyse wurde das γ-Dioxim über Schwefelsäure im Vacuum bis zu constantem Gewicht und darauf noch kurze Zeit bei 100^0 getrocknet.

I. 0.2214 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.5657 g Kohlensäure und 0.1027 g Wasser.

II. 0.1610 g Substanz gaben 16.5 cc feuchten Stickstoff bei 17°.5 und 759 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{14}H_{12}N_2O_2$	I	II	
C	70.00	69.68	—	pCt.
H	5.00	5.15	—	„
N	11.67	—	11.85	„ .

Der Körper ist unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, sehr leicht dagegen in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. In Alkohol z. B. ist die Verbindung bei weitem löslicher als das β-Dioxim, während das α-Dioxim bekanntlich in demselben fast völlig unlöslich ist. In Alkalien löst sich das Oxim farblos auf; selbst sehr reine Producte werden aus diesen Lösungen durch Säuren leicht etwas harzig ausgefällt, gehen jedoch rasch in den krystallinischen Zustand über. Der Niederschlag schmilzt wie das aus Alkohol umkrystallisirte und bei 100° getrocknete Product bei 165° und erstarrt wieder, um dann bei 207° zu schmelzen. —

Bestimmung des Moleculargewichts der drei Dioxime.

Zur Feststellung der Moleculargröße wurde wie bei den Monoximen die *Raoult*'sche Methode benutzt, da die Möglichkeit einer Dampfdichtebestimmung der Oxime oder irgendwelcher ihrer Derivate ausgeschlossen war. Die Dioxime selbst konnten allerdings nicht zur Untersuchung gelangen, da das α-Dioxim in Wasser, Benzol und Eisessig — den drei Lösungsmitteln, welche für die Anwendung der *Raoult*'schen Methode in erster Linie zu Gebote stehen — so gut wie unlöslich ist; dagegen erwiesen sich die beiden Diacetylverbindungen als brauchbar für den vorliegenden Zweck.

α-Dioxim.

Der Erstarrungspunkt des angewandten Eisessigs lag bei 15°.900.

I. 1.5350 g Substanz in 104.3 g Eisessig bewirkten eine Schmelzpunktserniedrigung von 0°.172.

β-Dioxim.

Der Erstarrungspunkt des angewandten Eisessigs lag bei 15°.840.

II. 1.1338 g Substanz in 97.4 g Eisessig bewirkten eine Schmelzpunktserniedrigung von $1^0.040$.

III. 1.7603 g Substanz in 97.4 g Eisessig bewirkten eine Schmelzpunktserniedrigung von $0^0.220$.

γ-Dioxim.

Der Erstarrungspunkt des angewandten Eisessigs lag bei $16^0.495$.

IV. 0.639 g Substanz in 42.7 g Eisessig bewirkten eine Schmelzpunktserniedrigung von $0^0.195$.

V. 1.046 g Substanz in 42.7 g Eisessig bewirkten eine Schmelzpunktserniedrigung von $0^0.315$.

	Berechnet für	Gefunden				
		α-Dioxim	β-Dioxim		γ-Dioxim	
	$C_{18}H_{16}N_2O_4$	I	II	III	IV	V
Depressionscoefficient	0.120	0.117	0.120	0.122	0.130	0.129
Moleculargewicht	324	333	324	320	299	303.

Die gefundenen Zahlen lassen keinen Zweifel darüber, daß die drei Dioxime das gleiche, der einfachen Formel entsprechende Moleculargewicht besitzen, die Annahme einer Polymerie aber ausgeschlossen ist.

Umwandlung der Dioxime in einander.

Die drei Modificationen des Benzildioxims besitzen einen sehr ungleichen Grad von Beständigkeit, wie sich schon aus ihren Bildungsweisen ergiebt. Das β-Dioxim stellt die beständigste Configuration des Molecüls dar, welche bei allen energischen Reactionen sich bildet, und in welche die beiden anderen Modificationen durch verschiedene Mittel umgewandelt werden können. Eine Rückverwandlung des β-Dioxims in die α- oder γ-Form hat bis jetzt auf keine Weise bewerkstelligt werden können und scheint daher nicht möglich zu sein.

Folgende Umwandlungen der α-Verbindung in die β-Form sind bis jetzt beobachtet worden:

1) Beim Erhitzen von α-Dioxim mit Alkohol auf 170^0 entsteht glatt das β-Dioxim. *(H. Goldschmidt.)*

2) Beim Erhitzen von α-Dioxim mit Wasser auf 200^0 entsteht β-Dioxim, welches unter diesen Bedingungen zum Theil weitere Umwandlungen erleidet.

3) Läßt man die beiden Oxime in gepulvertem Zustande mit überschüssigem Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen und kocht die erhaltenen Reactionsproducte nach dem Waschen mit Wasser ohne vorherige Reinigung einige Augenblicke mit verdünnter wässriger Natronlauge, so erhält man nach dem Ansäuren in beiden Fällen das β-Dioxim. Es findet also nicht, wie hätte erwartet werden können, die *Beckmann*'sche Umlagerung statt, ebensowenig eine Anhydridbildung, sondern das α-Dioxim lagert sich unter dem Einfluß des Acetylchlorids in die β-Verbindung um, worauf in beiden Fällen die β-Acetylverbindung gebildet wird, welche dann durch die Natronlauge in freies β-Dioxim und Essigsäure gespaltet wird.

4) Uebergießt man 1 Theil gepulvertes α-Dioxim mit dem *Beckmann*schen Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid, und leitet unter Abkühlung trocknes Salzsäuregas ein, so geht das Oxim allmählich in Lösung. Unterbricht man nun das Einleiten des Gases und läßt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so beginnen sich nach 1—2 Tagen an den Wänden des Gefäßes weiße Krystallrosetten auszuscheiden. Dieselben bestehen aus reinem β-Dioxim. Also auch in diesem Falle erfolgt gegen die sonstigen Analogien keine *Beckmann*'sche Umlagerung, sondern abermals Uebergang der α-Verbindung in die β-Form.

Während, wie aus dem eben Mitgetheilten ersichtlich ist, hohe Temperatur oder energisch wirkende Agentien nöthig sind, um die Umwandlung der α-Modification in das β-Dioxim zu bewirken, zeigt die γ-Verbindung eine weit geringere Beständigkeit. Dieselbe besitzt die größte Neigung, in die beständigere β-Form überzugehen. Die Leichtigkeit dieser Umwandlung ist auch der Grund, weswegen das γ-Dioxim nicht schon früher aufgefunden worden ist; denn bei den Reactionen, die gewöhnlich zur Darstellung der beiden andern Dioxime dienen — andauernde Digestion einer alkoholischen Lösung von Benzil mit salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade, oder Erhitzen des Gemisches im Rohr auf 170^0 — geht das γ-Dioxim vollständig in die β-Verbindung über.

Vor allem ist es nämlich die Wärme, welche mit größter Leichtigkeit das γ-Dioxim in die beständigere β-Configuration umwandelt, wobei es gänzlich gleichgültig ist, in welcher Form das Dioxim ihrem Einflusse ausgesetzt wird.

Der Uebergang beim Schmelzen des γ-Dioxims ist schon oben erwähnt worden; zum Beweis, daß wirklich bei diesem Proceß β-Dioxim entsteht, wurden einige Zehntel Gramm γ-Dioxim geschmolzen, und die Schmelze durch Essigsäureanhydrid in der Kälte in die Acetylverbindung übergeführt. Dieselbe schmolz bei 124⁰—125⁰ und zeigte auch im übrigen alle Eigenschaften des Acetylesters des β-Dioxims.

Ein Erhitzen des γ-Dioxims bis zum Schmelzen ist nicht einmal nöthig, um diese Umlagerung zu bewirken; dieselbe tritt vielmehr auch ein, wenn man das unbeständige Dioxim längere Zeit auf 130⁰—140⁰ erwärmt; ja, selbst die Temperatur von 100⁰ ist für diesen Zweck ausreichend, nur muß in diesem Falle das Erhitzen viele Stunden oder einige Tage fortgesetzt werden.

Ebenso leicht vollzieht sich die Umwandlung in alkoholischer Lösung. Es genügt, eine Lösung von γ-Dioxim in gewöhnlichem Alkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbade zu kochen, um die Substanz in β-Dioxim zu verwandeln. Rascher verläuft der Vorgang, wenn man γ-Dioxim mit absolutem Alkohol im Rohr auf 100⁰ erhitzt; in diesem Falle bildet sich neben dem β-Dioxim auch eine geringe Menge von α-Dioxim.

Bemerkenswerth ist, daß der Uebergang der γ- in die β-Form auch stattfindet, wenn man eine wässerige alkalische Lösung des γ-Dioxims einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Säuert man die Flüssigkeit nach dieser Zeit an, so scheidet sich reines β-Dioxim aus. Diese Thatsache ist insofern auffallend, als man nach dem sonstigen Verhalten des neuen Dioxims die Bildung von Dioximanhydrid hätte erwarten sollen, wie z. B. auch das β-Naphtochinondioxim beim Erwärmen mit Alkali in sein Anhydrid übergeht.

Behandelt man endlich das γ-Dioxim mit dem *Beckmann*'schen Gemisch (Eisessig, Essigsäureanhydrid und Salzsäure), so tritt gleichfalls Umlagerung ein. Als eine derartige Lösung nach zweitägigem Stehen mit Wasser versetzt wurde, schied sich ein Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 124⁰—125⁰ und die sonstigen Eigenschaften des β-Diacetylbenzildioxims zeigte.

Vergleicht man auf Grund der angeführten Thatsachen das Verhalten der drei Dioxime mit einander, so sieht man, daß das α-Dioxim in Bezug auf seine Beständigkeit eine mittlere Stellung einnimmt, jedoch dem

β-Dioxim weit näher steht als dem γ-Dioxim, in welchem eine besonders labile Configuration des Benzildioxim-Molecüls vorliegt.

Spaltung der drei Dioxime durch Salzsäure.

Um die Frage nach der Structur der Dioxime zu entscheiden, war nun vor Allem zu prüfen, ob beide noch nahe Verwandte des Benzils seien. Eine solche Annahme ist für eines der drei Oxime wohl selbstverständlich zu machen, nicht aber ohne weiteres auch für die anderen. Denn in der Reihe, um welche es sich hier handelt, finden bekanntlich mehrere sehr bemerkenswerthe Atomumlagerungen statt: die Umwandlung des Benzils in Benzilsäure, und die neuerdings von *Beckmann*[1]) entdeckte höchst merkwürdige Art von Umwandlungen, deren Prototypus die Umlagerung des Benzophenonoxims [Diphenylacetoxims] in das isomere Benzanilid ist.

Tritt die eine oder andere Reaction beim Benzildioxim ein, so ist eine Isomerisirung auf Grund längst bekannter Analogien zu erwarten.

Bei der Umwandlung des Benzils in Benzilsäure verwandelt sich $C_6H_5—CO—CO—C_6H_5$ unter Wasseraufnahme in $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>C(OH)—COOH$; fände eine ähnliche Reaction bei dem Dioxim des Benzils statt, so müßte in der einen der drei Verbindungen die Atomgruppirung $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>C—C$ vorhanden sein, an welche sich die stickstoffhaltigen Reste in verschiedener Form anlagern könnten. Nahm man z. B. für das α-Oxim die normale Structur an, und verlief die Umwandlung des α-Oxims in die β-Form im Sinne der *Beckmann*'schen Umlagerung, so wäre für das β-Oxim an mehrere Formeln zu denken. Verwandelt sich Benzophenonoxim $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>C=NOH$ in Benzanilid $C_6H_5—CO—NHC_6H_5$, so wechseln — und das ist das Charakteristische der *Beckmann*'schen Reaction — ein Stickstoffatom und eine Phenylgruppe ihre Plätze, und es schiebt sich Stickstoff zwischen ein Kohlenstoffatom und eine Phenylgruppe, die früher direct mit einander verbunden waren. Eine solche Umwandlung kann nun offenbar bei einem Dioxim ein oder mehrere Male vorkommen, und es könnte demnach die Reaction zur Bildung von Oxanilid:

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 19, 988.

$$\begin{array}{l} OC-NHC_6H_5 \\ | \\ OC-NHC_6H_5 \end{array}$$

(analog der Bildung des Benzanilids) oder zu einer Verbindung von der

Formel: $$\begin{array}{l} C_6H_5-C-CO-NHC_6H_5 \\ \quad\quad\; \| \\ \quad\quad\; N-OH \end{array}$$

führen.

Die Bildung des Oxanilids entspräche einem zweimaligen —, die der zweiten Verbindung einem nur einmaligen Eintritte der *Beckmann*'schen Reaction; aber es leuchtet ein, daß noch andere Verbindungen, als die beiden genannten, auf diese Weise entstehen können. In der That finden ja auch, wie *Beckmann* schon kurz angedeutet hat[1]), solche Umlagerungen beim Benzildioxim, z. B. bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, statt. Allein weder eine der Benzilsäure-Bildung entsprechende Umgruppirung noch die *Beckmann*'sche Umlagerung ist bei der Entstehung der verschiedenen Dioxime anzunehmen.

Erhitzt man nämlich die drei Isomeren mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 100°, so werden sie langsam, aber glatt und fast quantitativ in salzsaures Hydroxylamin und Benzil gespaltet. Die Spaltung erfolgt beim β-Dioxim schwieriger als bei der α-Verbindung, denn während von der letzteren 0.3 g nach 9—10 Stunden vollkommen gespaltet waren, erwies sich von der gleichen Menge des β-Dioxims selbst nach fast zwölfstündiger Einwirkung der Säure ein kleiner Theil als noch nicht angegriffen.

Noch langsamer verläuft die Reaction beim γ-Dioxim, da in diesem Falle die Spaltung überhaupt kein primärer Vorgang ist. Unterbricht man nämlich den Versuch rechtzeitig, so kann man sich davon überzeugen, daß das γ-Dioxim dabei zunächst in die β-Verbindung übergeführt wird, welche dann in der angegebenen Weise gespaltet wird. Das auf diese Weise erhaltene β-Dioxim zeigte nach dem Auflösen in Alkali und Wiederausfällen durch Salzsäure den richtigen Schmelzpunkt 207°.

In allen Fällen wurde das als Spaltungsproduct auftretende Benzil an seiner Krystallform, dem Schmelzpunkt 95° und der Violettfärbung beim Kochen mit alkoholischem Kali erkannt, während das salzsaure

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 20, 1510.

Hydroxylamin in üblicher Weise mit Hülfe von *Fehling*'scher Lösung nachgewiesen wurde.

Diese Versuche beweisen, daß die drei Dioxime echte Abkömmlinge des Benzils sind und die Structur dieses Körpers besitzen. Allerdings ist bezüglich der Constitution der γ-Verbindung dieser Schluß kein ganz sicherer, doch immerhin erlaubt, da nicht anzunehmen ist, daß Verbindungen von der oben besprochenen Art durch Erhitzen mit Salzsäure in normale Benzilderivate zurückverwandelt werden sollten.

Säureester der drei Dioxime.

Nachdem somit der Beweis erbracht war, daß allen drei Verbindungen die Kohlenstoffgruppirung $C_6H_5—C—C—C_6H_5$ eigenthümlich ist, mußte festgestellt werden, daß in jeder dieser Substanzen zwei Wasserstoffatome durch Alkyle oder Säureradicale vertretbar seien, daß also nicht schon eine derselben eine oder zwei echte Nitrosogruppen, C—NO, enthalte.

Zu diesem Zwecke wurde von jedem der drei Dioxime eine Reihe von Säureestern, und zwar der Acetyl-, Propionyl- und Isobutyrylester, dargestellt. Dieselben waren, wie zu erwarten war, sämmtlich verschieden von einander, die Isomerie der Stammsubstanzen bleibt also in ihren Derivaten erhalten, woraus unzweideutig hervorgeht, daß ihre Isomerie nicht physikalischer, sondern wahrhaft chemischer Natur ist.

Die Darstellung der einzelnen Abkömmlinge des α- und β-Dioxims war in allen Fällen dieselbe: das betreffende Oxim wurde mit der zwei- bis dreifachen Menge des betreffenden Säureanhydrids einen Augenblick aufgekocht; aus der erkalteten Lösung schied sich dann freiwillig oder beim Reiben mit einem Glasstab die gesuchte Verbindung in Krystallen aus; nur bei der Isobutyrylverbindung des β-Dioxims mußte die Reactionsmasse erst einige Zeit in eine Kältemischung gestellt werden, um die Krystallisation einzuleiten. Zumal bei den Isobutyrylverbindungen ist bei der Darstellung längeres Kochen zu vermeiden, da sonst Verharzung eintritt. Die Substanzen wurden sämmtlich durch Umkrystallisiren aus Alhohol gereinigt, die Ausbeuten sind annähernd quantitativ.

Die Reaction vollzieht sich auch schon in der Kälte: läßt man gepulvertes α- oder β-Dioxim mit überschüssigem Essigsäureanhydrid überschichtet 12—24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so hat sich die ganze Masse in Krystalle der Acetylverbindungen verwandelt.

Die Ester des γ-Dioxims müssen ausschließlich auf die letztere Art dargestellt werden, da bei höherer Temperatur die Gefahr einer Umlagerung nahe liegt.

Zur Gewinnung dieser Substanzen übergießt man das γ-Dioxim mit etwa dem doppelten Gewicht des betreffenden Säureanhydrids, wobei sich das Oxim bei gewöhnlicher Temperatur unter merklicher Wärmeentwicklung allmählich auflöst. Man läßt die Lösungen über Nacht stehen und verreibt sie alsdann mit kaltem Wasser. Hierbei scheiden sich die Acetyl- und Propionylverbindung rasch als feste, weiße Substanzen aus, welche fast reine Producte darstellen. Die Ausbeuten sind quantitativ. Die Isobutyrylverbindung bleibt dagegen, selbst wenn man mit einer Kältemischung kühlt und andauernd mit einem Glasstabe reibt, zunächst ölig. Zu ihrer Reinigung nimmt man das Oel in Aether auf und schüttelt dasselbe mit wässerigem Ammoniumcarbonat, um die überschüssige Buttersäure zu entfernen. Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Oel behandelt man nochmals mit Ammoniumcarbonatlösung, gießt letztere dann ab und löst das Oel in kaltem Alkohol. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung scheidet sich dann der Körper in guten Krystallen aus. Auch die Acetyl- und Propionylverbindung reinigt man durch Umkrystallisiren aus kaltem Alkohol.

Die Eigenschaften der Substanzen, die im Folgenden kurz zusammengestellt sind, zeigen deutlich die Verschiedenheit der einzelnen Körper, während andrerseits die Stickstoffbestimmungen beweisen, daß jede Verbindung zwei Säurereste enthält.

α-Diacetyl-Benzildioxim.

Kurze, dicke, rechtwinklige, glasglänzende Prismen. Der Körper schmilzt bei 147°—148°, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig — 100 Theile des letzteren Lösungsmittels lösen bei 15° etwa 1.7 Theile Acetylverbindung — und kaum löslich in Aether.

0.1618 g Substanz gaben 12.9 cc feuchten Stickstoff bei 20°.6 und 756 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2O_4$	Gefunden
N	8.64	8.67 pCt.

β-Diacetyl-Benzildioxim.

Diese Substanz bildet Krystalle, welche sich als feine Nädelchen in kugeligen Aggregaten aus heißen Lösungen ausscheiden; nur bei langsamer, freiwilliger Verdunstung erhält man auch von dieser Substanz derber ausgebildete Krystalle. Dieselben schmelzen bei 124°—125° und sind leicht löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

0.1818 g Substanz gaben 13.7 cc feuchten Stickstoff bei 18° und 755 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2O_4$	Gefunden
N	8.64	8.64 pCt.

γ-Diacetyl-Benzildioxim.

Feine, weiße Nädelchen, die bei 114°—115° schmelzen. Der Körper ist unlöslich in Wasser, mäßig löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Chloroform, schwer löslich dagegen in Ligroïn.

0.1484 g Substanz gaben 11.4 cc feuchten Stickstoff bei 16° und 744 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2O_4$	Gefunden
N	8.64	8.76 pCt.

α-Dipropionyl-Benzildioxim.

Glänzende, dünne Blättchen; ziemlich löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether und Eisessig. Schmelzpunkt: 103°—104°.

0.2575 g Substanz gaben 17.9 cc feuchten Stickstoff bei 15° und 742 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_4$	Gefunden
N	7.96	7.95 pCt.

β-Dipropionyl-Benzildioxim.

Weiße, derbe, schiefwinklige Prismen; wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether, mäßig löslich in Eisessig. Schmelzpunkt: 121°.

0.3044 g Substanz gaben 21.2 cc feuchten Stickstoff bei 15° und 742 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_4$	Gefunden
N	7.96	7.96 pCt.

γ-Dipropionyl-Benzildioxim.

Dieser Körper gleicht der γ-Acetylverbindung in seiner äußern Erscheinung sehr; der Schmelzpunkt liegt bei 86°—87°. Die Löslichkeitsverhältnisse der Substanz sind ungefähr dieselben wie die der Acetylverbindung.

0.2212 g Substanz gaben 15.45 cc feuchten Stickstoff bei 17°.5 und 758 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_4$	Gefunden
N	7.96	8.07 pCt.

α-Diisobutyryl-Benzildioxim.

Glänzende, flache Nadeln; leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Schmelzpunkt: 121°—122°.

0.2223 g Substanz gaben 14.3 cc feuchten Stickstoff bei 12° und 738 mm Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_4$	Gefunden
N	7.37	7.41 pCt.

β-Diisobutyryl-Benzildioxim.

Kleine, dicke Prismen von quadratischer Form; sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Schmelzpunkt: 88°—89°; bereits einige Grade unter diesem beginnt die Substanz zu erweichen.

0.1468 g Substanz gaben 9.3 cc feuchten Stickstoff bei 12° und 738 mm Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_4$	Gefunden
N	7.37	7.30 pCt.

γ-Diisobutyryl-Benzildioxim.

Kleine, stark glänzende Krystalle, welche constant, aber nicht ganz scharf bei 89°—92° schmelzen. Obwohl die Schmelzpunkte der β- und

der γ-Verbindung fast zusammenfallen, lassen sich die beiden Körper doch leicht durch ihr verschiedenes, gleich zu besprechendes Verhalten gegen Alkalien von einander unterscheiden. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Ligroïn, leicht in den übrigen Mitteln.

0.1699 g Substanz gaben 11.2 cc feuchten Stickstoff bei 17° und 750.5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_4$	Gefunden
N	7.37	7.55 pCt.

Spaltung der Säureester durch Alkalien.

Von besonderer Wichtigkeit ist das Verhalten der beschriebenen Säureester gegen wässerige Alkalien.

Die Ester des α- und β-Dioxim regeneriren bei der Behandlung mit Alkalien mit der größten Leichtigkeit unter Abspaltung des Säurerestes die Oxime, und zwar liefert jeder Ester dasjenige Oxim, aus welchem er entstanden ist. Läßt man die Säureester des α- oder β-Dioxims über Nacht mit gewöhnlicher Natronlauge stehen, oder erhitzt sie wenige Augenblicke mit verdünntem Alkali, so ist das Reactionsproduct eine weiße Masse, welche das Alkalisalz des zurückgebildeten α- oder β-Dioxims darstellt. Auf Zusatz von Wasser gehen diese Salze bis auf Spuren in Lösung und aus dem Filtrat wird durch Säuren das betreffende Oxim ausgefällt.

Mithin findet auch bei Ueberführung der beiden genannten Dioxime in ihre Ester keinerlei *Beckmann*'sche Umlagerung statt, wenigstens nicht, wenn man die oben angegebenen Bedingungen einhält.

Ein durchaus anderes Verhalten zeigen die Ester des γ-Dioxims. Behandelt man diese Verbindungen in der eben angegebenen Weise — der Versuch wurde mit allen drei dargestellten Säureestern mehrfach angestellt, — so erhält man gleichfalls als Reactionsproduct eine weiße Masse. Dieselbe löst sich jedoch auf Zusatz von Wasser nicht auf, und im Filtrat ruft ein Zusatz von Säure auch nicht die geringste Trübung hervor, ein Beweis, daß keine Spur des Oxims zurückgebildet ist. Das Reactionsproduct stimmt vielmehr in seinen physikalischen Eigenschaften vollkommen mit dem gleich zu beschreibenden Benzildioxim-Anhydrid,

$$\begin{array}{l} C_6H_5—C = N \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\;\; \rangle O, \\ C_6H_5—C = N \end{array}$$

überein, welches auch aus α- und β-Dioxim dargestellt werden kann.

Um jeden Zweifel an der Identität der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Producte auszuschließen, wurde in einer Probe der Substanz, welche durch Spaltung des Acetylesters des γ-Dioxims gewonnen worden war, der Stickstoffgehalt bestimmt.

0.1550 g Substanz gaben 17.4 cc feuchten Stickstoff bei 17° und 748 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O$	Gefunden
N	12.61	12.81 pCt.

Diese Reaction der Ester des γ-Dioxims ist in zweifacher Hinsicht von großer Bedeutung. Einmal liefert die Thatsache, daß aus einem Säureester des γ-Dioxims durch Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur dasselbe Anhydrid entsteht, welches aus den anderen Dioximen gewonnen werden kann, den Beweis, daß dem γ-Dioxim dieselbe Structur zukommt wie seinen Isomeren. Dann aber bietet diese leichte Anhydridbildung, deren das γ-Dioxim im Gegensatz zu den beiden anderen Oximen allein fähig ist, einen wichtigen Anhaltspunkt für die Beantwortung der Frage, wie man sich die Isomerie der Benziloxime zu erklären, und im besonderen die Configuration des γ-Dioxims vorzustellen habe. Auf diesen Punkt wird später näher einzugehen sein.

Anhydrid der drei Benzildioxime.

Wie eben erwähnt, gehen die drei Benzildioxime durch Wasserabspaltung in ein und dasselbe Anhydrid über. Die Methoden, mit deren Hülfe es gelingt, andere Dioxime in Anhydride überzuführen, sind im vorliegenden Falle nicht anwendbar. Während z. B. das β-Naphtochinondioxim beim Erwärmen seiner alkalischen Lösung mit der allergrößten Leichtigkeit in sein Anhydrid übergeht, können die beiden Benzildioxime stundenlang mit concentrirter Lauge im Wasserbade erwärmt, auch gekocht werden, ohne Wasser abzuspalten.

Der beste Weg, um zu dem Anhydrid der Benzildioxime zu gelangen, besteht darin, letztere mit Wasser im Rohr mehrere Stunden auf eine hohe Temperatur zu erhitzen. Hat man lange und hoch

genug erhitzt, so besteht das Reactionsproduct, gleichgültig welches der drei Oxime angewandt worden war, aus einer bräunlichen Krystallmasse oder einem dicken, braunen Oel, welches beim Oeffnen des Rohres oder beim Reiben mit einem Glasstabe krystallinisch erstarrt. Krystallisirt man diese Producte mehrfach aus heißem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um, so erhält man aus jedem derselben derbe, flache Nadeln, welche sich durch die gleiche Art federförmiger Verwachsung, durch den gleichen Schmelzpunkt 94^0, endlich durch die gleichen Löslichkeitsverhältnisse — mäßig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether und Eisessig — unzweifelhaft als ein und derselbe Körper zu erkennen geben.

Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt der Körper unzersetzt, während bei raschem Erhitzen Zersetzung eintritt und der Geruch nach Phenylcyanat in überwältigender Weise auftritt.

Die Analyse ergab, daß dieser Körper aus den Dioximen durch Austritt eines Molecüls Wasser entsteht.

0.2025 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.5641 g Kohlensäure und 0.0892 g Wasser.

0.1618 g Substanz gaben 17.25 cc feuchten Stickstoff bei 9^0 und 763 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O$	Gefunden I	Gefunden II	
C	75.67	75.93	—	pCt.
H	4.50	4.89	—	„
N	12.61	—	12.87	„ .

Die Ausbeute bleibt wenig hinter der theoretischen zurück.

Es drängt sich die Frage auf, ob bei dieser Reaction, welche sich bei hoher Temperatur abspielt, jedes der drei Dioxime als solches das Anhydrid liefert, oder ob nicht vielleicht die beiden unbeständigeren Formen zunächst unter dem Einfluß der Wärme in die beständige β-Modification übergehen, aus der allein dann das Anhydrid entsteht.

Für das γ-Dioxim, bei dem man dies am ersten erwarten könnte, trifft diese Vermuthung n i c h t zu. Dieses Oxim wird nämlich mit Wasser erhitzt, bereits bei 180^0 rasch und glatt in Anhydrid verwandelt, während α-Dioxim bei dieser Temperatur kaum Spuren, und β-Dioxim nur geringe Mengen Anhydrid liefert. Offenbar ist die Leichtigkeit, mit der das γ-Oxim unter den Versuchsbedingungen Wasser abspaltet, noch größer

als seine Neigung, sich in die β-Form umzulagern, so daß jener Vorgang bereits eingetreten ist, bevor sich diese Umwandlung vollziehen kann.

Dagegen hat eine genaue Untersuchung es höchst wahrscheinlich gemacht, daß das α-Dioxim sich immer vor der Anhydridbildung erst in die β-Verbindung umlagert. Dies geht aus folgenden Versuchen hervor:

Eine Probe α-Dioxim wurde 10 Stunden im Rohr mit Wasser auf 170°—185° erhitzt: der größte Theil war unangegriffen, eine geringe Menge in β-Dioxim verwandelt; Anhydrid konnte höchstens spurenweise entstanden sein. β-Dioxim blieb unter denselben Umständen gleichfalls zum größten Theil unverändert, nur eine sehr geringe Menge war in Anhydrid übergegangen.

α-Dioxim wurde 10 Stunden mit Wasser im Rohr auf 195°—215° erhitzt: wieder hatte sich der größte Theil nicht verändert, ein Theil hatte sich in β-Dioxim umgelagert, während nur ein kleiner Theil Wasser abgespalten hatte. β-Dioxim ging unter gleichen Verhältnissen fast quantitativ in Anhydrid über.

α-Dioxim wurde 8 Stunden mit Wasser im Rohr auf 220°—240° erhitzt und war nunmehr gleichfalls vollständig in Anhydrid verwandelt.

Man sieht aus diesen Versuchen, daß die Anhydridbildung bei dem α-Dioxim erst bei einer Temperatur eintritt, welche höher ist als die seiner Umwandlung in die β-Form; eine directe Anhydrisirung der α-Form ist daher, wenigstens bis jetzt, nicht durchführbar.

Der beschriebene Weg ist nicht der einzige, der zu dem Anhydrid führt; auch wenn man die Oxime mit Alkohol auf etwa 230° erhitzt, bildet es sich, obwohl schwieriger als durch Wasser bei der gleichen Temperatur.

Erwähnt wurde ferner bereits die glatte Bildung des Anhydrids durch die Einwirkung wässrigen Alkalis bei gewöhnlicher Temperatur auf die Säureester des γ-Dioxims.

Auch auf anderm Wege lassen sich die Säureester des γ-Dioxims leicht in Anhydrid verwandeln. Erwärmt man z. B. eine alkoholische Lösung der Acetylverbindung kurze Zeit auf dem Wasserbade, so ist keine wesentliche Veränderung wahrzunehmen; setzt man aber die Digestion mehrere Stunden fort, so tritt vollständiger Zerfall der Verbindung in Dioximanhydrid einerseits und Essigsäureäthylester andererseits ein. Dieselbe Spaltung erleiden übrigens auch die Säureester der beiden anderen

isomeren Dioxime, doch muß man zu diesem Zwecke die alkoholischen Lösungen derselben im Rohr auf etwa 170° erhitzen.

Endlich entsteht das Anhydrid auch noch, wenn das Oxydationsproduct der Dioxime

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=N-O \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5-C=N-O \end{array}$$

(vgl. S. 102) mit Zinn und Salzsäure oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor unvollkommen reducirt wird.

Reduction des Anhydrids zu Dibenzyl.

Sollte die Bildung des gleichen Anhydrids aus den drei Benzildioximen als ein Argument für deren gleiche Structur verwerthet werden, so mußte vor allen Dingen nachgewiesen werden, daß das Anhydrid kein Umlagerungsproduct irgendwelcher Art ist, sondern daß die Kohlenstoffatome seines Molecüls noch in derselben Weise mit einander verkettet sind wie im Benzil.

Eine Spaltung in Benzil und einen stickstoffhaltigen Körper erwies sich nicht ausführbar, denn das Anhydrid ist, wie schon aus seinen mannigfachen Bildungsweisen hervorgeht, ein sehr beständiger Körper. Er kann mit Alkalien stundenlang gekocht, mit Salzsäure im Rohr erhitzt, ja selbst mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure 3—4 Stunden bis auf 220° erhitzt werden, ohne wesentlich angegriffen zu werden.

Dieses Verhalten erinnert an eine dem Anhydrid analog constituirte Base, das Anhydrid des Dibenzylhydroxylamins,

$$O\begin{cases} N\begin{cases} CH_2-C_6H_5 \\ CH_2-C_6H_5 \end{cases} \\ N\begin{cases} CH_2-C_6H_5 \\ CH_2-C_6H_5, \end{cases} \end{cases}$$

welches *F. Walder*[1]) dargestellt hat. Diese Verbindung läßt sich ebenfalls unter keinen Umständen wieder mit Wasser vereinigen und in das so beständige Dibenzylhydroxylamin zurückverwandeln. —

Erst durch andauerndes Erhitzen des Dioximanhydrids mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf hohe Temperatur wurde Aufschluß über seine Constitution gewonnen.

Der Körper wurde mit dem gleichen Gewicht rothen Phosphors und dem drei- bis vierfachen Gewicht Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 19, 3292.

127° wenigstens 10 Stunden im Rohr auf 230° erhitzt, darauf der Rohrinhalt nach Zusatz von etwas Natriumhyposulfit mit Aether ausgezogen, und der Aether verdunstet. Es hinterblieb ein Oel von angenehm aromatischem Geruche, welches bald zu langen Nadeln erstarrte. Aus absolutem Alkohol wurde das Reactionsproduct beim langsamen Verdunsten in glänzenden, starken Nadeln gewonnen, die bei 51°.5—52°.5 schmolzen: dieser Körper war reines Dibenzyl.

Zur weiteren Identificirung wurde ein Theil des Dibenzyls nitrirt: hierbei wurde das in feinen Nädelchen krystallisirende Dinitrodibenzyl erhalten, dessen Schmelzpunkt nach mehrfachem Umkrystallisiren aus heißem Alkohol bei 177°—178° gefunden wurde.

Die Reduction des Anhydrids zu Dibenzyl, $C_6H_5—CH_2—CH_2—C_6H_5$, beweist, daß dasselbe ein normaler Abkömmling des Benzils ist. Seine Constitution läßt sich daher durch die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C = N\diagdown \\ \qquad\quad\ | \qquad\quad\ \ O \\ C_6H_5 - C = N\diagup \end{array}$$

ausdrücken.

Bemerkt sei noch, daß *E. Beckmann* und *E. Günther*[1]) die Producte untersucht haben, welche unter dem Einfluß umlagernder Agentien, wie Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid, Phosphorpentachlorid u. s. w. aus dem α- und β-Dioxim entstehen, und dabei festgestellt haben, daß aus dem β-Dioxim das normale Product einer *Beckmann*'schen Umlagerung, nämlich Oxanilid, gebildet wird, während das α-Dioxim zwei isomere Anhydride liefert. Dieselben enthalten jedoch nicht mehr die normale Kohlenstoffkette des Benzils, sondern entsprechen nach *Beckmann* und *Günther* den Formeln

$$C_6H_5—C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N \diagdown}{\diagdown N—O \diagup}C—C_6H_5 \quad \text{und} \quad C_6H_5—C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N—N \diagdown}{\diagdown\ O\ \diagup}C—C_6H_5$$

Dibenzenylazoxim — Iso-Dibenzenylazoxim.

Oxydationsproduct der drei Dioxime.

Sucht man die Isomerie der Benzildioxime auf eine verschiedene Structur dieser Körper zurückzuführen, so kann man für die verschiedenen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 252, 44.

Körper, wenn man von der Annahme doppelter Bindung zwischen den mittleren Kohlenstoffatomen absieht, etwa folgende Formeln aufstellen:

I.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C\text{——}C-C_6H_5 \\ \quad\ \ \| \qquad \| \\ \quad N.OH\ N.OH \end{array}$$

II.

$$C_6H_5-\underset{NH-O}{\overset{}{C}}\text{——}\text{——}\underset{NH-O}{C}-C_6H_5$$

III.

$$C_6H_5-\underset{N.OH.}{\overset{N.OH}{C-C}}-C_6H_5$$

Um die Möglichkeit der Formeln II und III auszuschließen, mußte es erwünscht sein, die drei Dioxime durch einen möglichst wenig gewaltsam verlaufenden Proceß in ein gemeinsames, gleiches Reactionsproduct überzuführen, denn aus der Anhydridbildung ließen sich wegen der hohen Temperatur und der vorhergehenden Umwandlung des α-Dioxims in die β-Verbindung keine unbedingt beweiskräftigen Schlüsse ziehen.

Eine Reaction, die den gedachten Anforderungen entspricht, ist die Oxydation der drei Dioxime.

Durch Einwirkung von Kaliumferricyanid auf β-Benzildioxim in alkalischer Lösung hat *Koreff*[1]) einen Körper erhalten, dem er die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C = N - O \\ \qquad\quad\ | \qquad\quad | \\ C_6H_5 - C = N - O \end{array}$$

beilegte, und der ungefähr gleichzeitig auch von *Gabriel* und *Koppe*[2]) auf einem ganz anderen Wege, nämlich durch Behandlung des Natriumnitrobenzalphtalids,

$$C_6H_5\begin{cases} C(ONa)-CNa(NO_2)C_6H_5 \\ \qquad\qquad O \\ CO, \end{cases}$$

mit Jod gewonnen wurde.

Es hat sich nun ergeben, daß dieser Körper aus allen drei Benzildioximen auf dieselbe Weise dargestellt werden kann.

Der Oxydationsversuch wurde mit jedem der drei Dioxime in der gleichen Weise angestellt. Zu einer stark verdünnten, kalten Lösung des

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 19, 183.

2) Ber. d. D. chem. Ges. 19, 1146.

Dioxims in Natronlauge fügt man eine Lösung von nicht ganz der dreifachen Menge Kaliumferricyanid, die mit ein paar Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht ist, langsam unter Umschütteln hinzu. Der entstandene gelbe Niederschlag wird nach dem Absitzen, welches längere Zeit in Anspruch nimmt — mit heißen Lösungen arbeitet man schneller, doch verschlechtert sich dann die Ausbeute etwas — filtrirt, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol ausgekocht, wobei bei weitem der größte Theil in Lösung geht, während ein geringer unlöslicher Rückstand bleibt. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten glänzende Krystalle aus, die durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heißem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden. So erhält man den Körper in glasglänzenden, derben, flachen Nadeln, die bei 114° schmelzen. Erhitzt man die Verbindung vorsichtig, so sublimirt sie fast unzersetzt, doch tritt hierbei bereits der Geruch nach Phenylcyanat auf, bei raschem Erhitzen verwandelt sich die Substanz völlig in Phenylcyanat, wie bereits *Gabriel* und *Koppe* beobachteten.

Das Oxydationsproduct kann auch auf andere Weise erhalten werden. So entsteht dasselbe, wenn man eine absolut alkoholische Lösung der Natriumsalze des α- oder β-Dioxims — mit dem γ-Dioxim ist der Versuch nicht angestellt worden — mit einer ätherischen Jodlösung versetzt. Nach *Beckmann*[1]) bildet sich die Verbindung ferner, wenn man α- oder β-Benzildioxim in eine ätherische Lösung von salpetriger Säure einträgt. Von besonderem theoretischen Interesse ist endlich die gleichfalls von *Beckmann*[2]) beobachtete Thatsache, daß auch die beiden structurverschiedenen Benzaldoxime durch salpetrige Säure in die nämliche Verbindung übergeführt werden.

Reduction des Oxydationsproductes.

Erhitzt man den Körper mit dem gleichen Gewicht rothen Phosphors und dem drei- bis vierfachen Gewicht Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° 9—10 Stunden im Rohr auf 190°—210°, so erhält man reichliche Mengen von Dibenzyl, welche, wie oben angegeben, isolirt und identificirt wurden. Damit ist die normale Kohlenstoffkette $C_6H_5—C—C—C_6H_5$ in dem Oxydationsproduct nachgewiesen.

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 22, 1594.
[2]) Ibid. 1593.

Versuche, durch Reduction des Oxydationsproductes wieder zu einem Dioxim zu gelangen, haben nicht zum Ziele geführt. Erhitzt man die Verbindung anhaltend mit Zinn und Salzsäure, so addirt sie nicht Wasserstoff, sondern ein Sauerstoffatom wird herausgenommen, und es entsteht das oben beschriebene Dioximanhydrid vom Schmelzpunkt 94^0. Ebenso wirken Jodwasserstoffsäure und Phosphor, wenn nicht so lange und nicht so hoch erhitzt wird, als zur glatten Ueberführung des Oxydationsproductes in Dibenzyl erforderlich ist. Erhitzt man z. B. die Verbindung 4 Stunden mit den genannten Agentien im Rohr auf 190^0, so wird neben wenig Dibenzyl in überwiegender Menge Anhydrid gebildet. Schweflige Säure greift den Körper nicht an, während bei Einwirkung von Natrium auf die siedende alkoholische Lösung des Körpers die Reduction zu weit geht.

Nebenproduct der Oxydation.

Beiläufig sei hier bemerkt, daß der in Alkohol unlösliche Theil des Rohproductes der Oxydation einen Körper darstellt, der sich durch Umkrystallisiren aus heißem Eisessig leicht rein gewinnen läßt. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich die Verbindung in kleinen, glänzenden Nadeln aus. Dieselben enthalten Krystallessigsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, auf dem Wasserbade rasch entweicht, wobei die Substanz undurchsichtig wird und eine hellgelbe Farbe annimmt. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt über 360^0.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gewonnen:

0.1729 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.5140 g Kohlensäure und 0.0797 g Wasser.

0.15815 g Substanz gaben 9.4 cc feuchten Stickstoff bei 13^0 und 754 mm Druck.

Hieraus berechnen sich Zahlen, welche auf die (ohne Verdopplung unmögliche) Formel $C_{14}H_{10}NO = C_{28}H_{20}N_2O_2$ stimmen.

	Berechnet für $C_{28}H_{20}N_2O_2$	Gefunden I	Gefunden II	
C	80.76	80.61	—	pCt.
H	4.81	5.09	—	„
N	6.73	—	6.97	„ .

Die Substanz ist also durch Abspaltung der Hälfte des in den Oximen enthaltenen Stickstoffs entstanden und enthält zwei Benzilreste,

$C_6H_5—C—C—C_6H_5$, welche durch zwei Stickstoff- und zwei Sauerstoffatome verkettet sind. Näheres über die Art dieser Verkettung kann nicht angegeben werden, da die zur Verfügung stehende Menge des Körpers gering war, und eine eingehende Untersuchung der Substanz für die zu lösende Frage ganz ohne Belang erschien. Der hohe Schmelzpunkt, die Schwerlöslichkeit und alle sonstigen Eigenschaften des Körpers lassen keinen Zweifel, daß er ein höheres Moleculargewicht als das Hauptproduct der Oxydation besitzt.

Versuche mit Stilbenbromid.

Es war oben als möglich, wenn auch sehr wenig wahrscheinlich, für eins der Dioxime die Formel

$$\begin{array}{c} N\cdot OH \\ / \quad \backslash \\ C_6H_5—C—C—C_6H_5 \\ \backslash \quad / \\ N\cdot OH \end{array}$$

aufgestellt worden. Um die Existenzfähigkeit eines Körpers von der eben angedeuteten Constitution zu prüfen, wurden einige Versuche angestellt, für welche sich das Stilbenbromid als passendes Ausgangsmaterial darbot.

War nämlich irgend welche Neigung zur Bildung einer die Gruppe

$$\begin{array}{l} C\diagdown \\ | \quad >N—OH \\ C\diagup \end{array}$$

enthaltenden Verbindung vorhanden, so hätte eine solche aus Stilbenbromid, $C_6H_5—CHBr—CHBr—C_6H_5$, erhalten werden können. Durch Behandlung mit Hydroxylamin könnte das Bromid zunächst in

$$\begin{array}{c} C_6H_5—CH—CH—C_6H_5 \\ \backslash \quad / \\ N\cdot OH, \end{array}$$

und letzteres mittelst salpetriger Säure in

$$\begin{array}{c} N\cdot OH \\ / \quad \backslash \\ C_6H_5—C—C—C_6H_5 \\ \backslash \quad / \\ N\cdot OH \end{array}$$

übergeführt werden. Oder umgekehrt könnte aus Stilbenbromid mit salpetriger Säure zuerst

$$\begin{array}{c} C_6H_5—CBr—CBr—C_6H_5 \\ \backslash \quad / \\ N\cdot OH \end{array}$$

entstehen, in welchem dann mittelst Hydroxylamin die beiden Bromatome durch ein zweites

```
  OH
  |
—N—
```

ersetzt werden könnten.

Aber weder als Stilbenbromid in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin mit oder ohne Zusatz von Alkali auf dem Wasserbade digerirt wurde, noch als dasselbe im Rohr mit salzsaurem Hydroxylamin mehrere Stunden auf 160^0 erhitzt wurde, bildete sich ein oximartiger Körper; in den ersteren Fällen blieb das Stilbenbromid unverändert, im letzteren entstand Stilben. Ebensowenig trat irgend welche Reaction ein, als — gemäß der *Claisen*'schen Methode der Nitrosirung — Stilbenbromid und Amylnitrit in Gegenwart von alkoholischem Natriumalkoholat zusammengebracht wurden.

Versuche mit Isobenzil.

Aus dem gleichen Grunde war es von erheblichem Interesse, auch mit dem Isobenzil einige Versuche in gedachter Richtung anzustellen, da demselben möglicherweise die Constitution

```
             O
            / \
C6H5 — C — C — C6H5
            \ /
             O
```

zukommt. Eine kleine Probe Isobenzil, ein Geschenk des Herrn Klinger in Bonn, wurde 9—10 Stunden auf dem Wasserbade mit salzsaurem Hydroxylamin und Methylalkohol gekocht. Hierbei trat keine Oximbildung ein, sondern das Isobenzil blieb unverändert —, während unter diesen Bedingungen das Benzil glatt eine Isonitrosoverbindung liefert. Auch als die Verbindung im Rohr 4 Stunden mit salzsaurem Hydroxylamin und absolutem Alkohol auf 130^0—140^0 erhitzt wurde, war das Resultat kein anderes. Als jedoch das Isobenzil mit denselben Substanzen 11 Stunden im Rohr auf 140^0—150^0 erhitzt worden war, fand sich in dem Reactionsproduct neben viel unverändertem Isobenzil eine kleine Menge einer stickstoffhaltigen, alkalilöslichen Substanz. Dieselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle in rein weißen Krystallen erhalten, die bei 205^0—206^0 schmolzen. Dieser Schmelzpunkt stimmt auffallend mit dem entsprechenden für das β-Dioxim des gewöhnlichen Benzils überein, und da die Substanz auch in Bezug

auf Krystallform, Löslichkeit u. s. w. die größte Aehnlichkeit mit dem β-Dioxim besitzt, so sind höchst wahrscheinlich beide Verbindungen in der That identisch, wenn dies auch bei der geringen Menge des zu Gebote stehenden Materials nicht mit völliger Sicherheit bewiesen werden konnte. Man würde dann anzunehmen haben, daß das Isobenzil bei der Versuchstemperatur unter den herrschenden Bedingungen langsam in gewöhnliches Benzil übergeht, welches ja bei dieser Temperatur das β-Dioxim bildet, daß jedoch das Isobenzil als solches nicht der Oximbildung fähig ist.

Untersuchungen über die Methylirungsproducte des α- und β-Dioxims.

Waren nach den bisher mitgetheilten Versuchen überhaupt noch Zweifel an der gleichen Structur der drei Benzildioxime möglich, so konnten sich dieselben nur auf die Structur und Bindungsweise der Oximidogruppe der verschiedenen Verbindungen beziehen. Es war daher von großem Werthe, zu zeigen, daß bei solchen Reactionen, bei denen diese Gruppen in Mitleidenschaft gezogen werden, die einzelnen Oxime sich genau in der gleichen Weise verhalten. Ein vorzügliches Beispiel hierfür bietet der Verlauf der Methylirung der Oxime, welcher bis jetzt an dem α- und β-Dioxim verfolgt worden ist.

Methylirt man das α-Dioxim, so erhält man 4 Reactionsproducte:

1. den normalen Dimethyläther des α-Dioxims,
2. ein anomales Isomeres des letzteren (Iso-Dimethyläther des α-Dioxims),
3. eine Base von der Formel $C_{16}H_{14}N_2$,
4. Benzil.

Methylirt man das β-Dioxim, so erhält man gleichfalls 4 Reactionsproducte:

1. den normalen Dimethyläther des β-Dioxims,
2. ein anomales Isomeres desselben, (Iso-Dimethyläther des β-Dioxims),
3. dieselbe Base $C_{16}H_{14}N_2$, welche aus dem α-Dioxim entsteht,
4. Benzil.

Wie man sieht, entsprechen sich die beiden Reihen von Verbindungen aufs Vollkommenste.

Methylirung des α-Dioxims.

Um eine möglichst vollständige Methylirung zu erzielen, wurde die von *Japp* und *Klingemann*[1]) angegebene Methode der Alkylirung benutzt. 10 g α-Dioxim werden mit ca. 50 g Jodmethyl übergossen, und der Brei mit Methylalkohol verdünnt. Zu diesem Gemenge, welches auf dem Wasserbade am Rückflußkühler in gelindem Sieden erhalten wird, läßt man langsam im Verlauf mehrerer Stunden eine Lösung von 7.5 g Natrium in Methylalkohol tropfen. Das Reactionsproduct, eine röthliche Flüssigkeit, wird in Wasser gegossen, wobei sich ein hell grüngelbes Oel ausscheidet. Falls die Flüssigkeit nicht bereits alkalisch reagirt, setzt man etwas Alkali hinzu und schüttelt darauf mit Aether mehrfach aus. Hat man nicht zu viel Aether genommen, so bleibt bei dem erstmaligen Ausschütteln eine gewisse Menge weißer Krystalle ungelöst, die auf dem Wasser schwimmen und zweckmäßig für sich abfiltrirt werden. Säuert man nach beendigtem Ausschütteln die alkalische, wässerige Flüssigkeit an, so tritt kaum eine Trübung ein, ein Beweis dafür, daß bei dieser Art der Methylirung sich die gesammte Menge des Dioxims an der Reaction betheiligt, während bei anderen Methoden stets ein mehr oder minder großer Theil desselben unangegriffen bleibt.

Der ätherische Auszug hinterläßt nach dem Verdunsten einen zähen Syrup. Verreibt man denselben mit wenig starkem Alkohol, so bleiben weitere geringere Mengen der bereits erwähnten weißen Krystalle zurück. Dieselben sind neutral, verbinden sich nicht mit Säuren und stellen den Iso-Dimethyläther des α-Dioxims dar. Man erhält die Verbindung durch einmaliges Umkrystallisiren aus heißem Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, rein; ihr Schmelzpunkt liegt bei 165^0—166^0.

Nach Entfernung dieses Körpers wird das alkoholische Filtrat eingedunstet, und der nun hinterbliebene Syrup mit stärkster wässeriger Salzsäure tropfenweise versetzt und verrieben. Nach wenigen Augenblicken beginnt die Masse fest zu werden; man fährt mit dem Zusatz von Salzsäure fort, bis die Krystalle sich nicht mehr vermehren, und das Ganze zu einem gleichförmigen Brei erstarrt ist. Derselbe wird mit der Saugpumpe scharf abgesaugt — Filtrat F_1 —, mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen — man darf nur ganz concentrirte Säure an-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 247, 201.

wenden, weil die Krystalle durch Wasser zersetzt werden — und an der Luft getrocknet. Die so erhaltene Krystallmasse wird nun in einem Kölbchen wiederholt mit warmem Aether digerirt, wobei ein Theil in Lösung geht — Filtrat F_2 —, die Hauptmenge jedoch rein weiß zurückbleibt. Uebergießt man darauf den feingepulverten Rückstand mit Natronlauge oder besser mit starkem wässerigem Ammoniak, so wird derselbe für einen Augenblick in einen zähen Syrup verwandelt, um gleich darauf wieder zu einer harten, krystallinischen Masse zu erstarren. Aus Aether wird die so gewonnene Verbindung, der normale Dimethyläther des α-Dioxims, leicht völlig rein in prachtvollen Krystallen erhalten, welche bei 109°—110° schmelzen.

Das ätherische Filtrat F_2 hinterläßt einen Syrup, der bald zum größten Theil zu einer Krystallmasse erstarrt. Befreit man die Substanz durch Waschen mit kaltem verdünntem Alkohol von den anhaftenden Schmieren und krystallisirt das Product aus Alkohol oder Aether um, so erhält man einen Körper, der sich durch seinen Schmelzpunkt 95°, die charakteristische Reaction mit alkoholischem Kali u. s. w., unzweideutig als Benzil zu erkennen giebt.

Es bleibt noch übrig, einige Worte über die Verarbeitung des oben erwähnten stark salzsauren Filtrates F_1 zu sagen. Verdünnt man dasselbe mit viel Wasser, so tritt eine Trübung ein, welche durch Ausschütteln mit Aether beseitigt wird. Uebersättigt man darauf die Flüssigkeit mit einem Alkali, so scheidet sich eine ölige Base aus, welche unter Wasser allmählich zum Theil erstarrt. Zweckmäßig schüttelt man die Substanz mit Aether aus, verdunstet, nimmt den rückständigen Syrup mit sehr verdünnter Salzsäure auf, entfernt das Ungelöste durch Schütteln mit Aether und fällt dann die Base von neuem mit Alkali, wobei sie sich als weißes Krystallpulver ausscheidet.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether, in dem sie sich schwer löst, ist die Base rein und und schmilzt dann constant bei 158°—159°.

Was die Mengenverhältnisse betrifft, in denen die erwähnten vier Reactionsproducte auftreten, so entstehen, in Procenten des angewandten α-Dioxims ausgedrückt, etwa 6—7% Iso-Dimethyläther, 25% normaler Dimethyläther, 3% Base und 13—14% Benzil, zusammen gegen 50% des Ausgangsmaterials. Der Rest bleibt bei der complicirten Trennung

der Körper in den Mutterlaugen, aus denen indessen keine faßbaren Producte mehr zu erhalten sind.

Methylirung des β-Dioxims.

Dieselbe wurde in der nämlichen Weise ausgeführt wie die des α-Dioxims; zur Verarbeitung des Reactionsproductes wurde jedoch ein etwas anderer Weg eingeschlagen, der dem eben beschriebenen vorzuziehen ist.

Nachdem man das Product der Methylirung in Wasser gegossen, Alkali zugesetzt und das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen hat, schüttelt man den ätherischen Auszug mehrfach mit sehr verdünnter Salzsäure durch. Es ist darauf zu achten, daß der salzsaure Auszug sich hierbei kaum schwach gelblich färbt; nimmt er eine deutliche Gelbfärbung an, so muß man die Salzsäure noch stärker verdünnen. Die ätherische Schicht wird abgehoben, und die salzsaure Flüssigkeit mit Wasser verdünnt. Falls hierbei eine Trübung eintritt, wird dieselbe durch Ausäthern beseitigt, darauf die Flüssigkeit alkalisch gemacht und von neuem ausgeäthert. Aus dem ätherischen Auszuge scheiden sich sogleich beim freiwilligen Verdunsten nahezu völlig reine Krystalle einer Base ab, welche ohne weitere Reinigung bei 157°—158° schmelzen und sich auch im Uebrigen als identisch mit der aus α-Dioxim gewonnenen Base erweisen.

Den ursprünglich erhaltenen ätherischen Auszug, der noch alle Producte der Reaction außer der Base enthält, trocknet man mit Chlorcalcium und leitet darauf sehr langsam trocknes Salzsäuregas ein. Zuerst scheiden sich geringe Mengen von Schmieren aus, von denen man den Aether abgießt; darauf größere Mengen gelblich gefärbter Krystalle, während zum Schluß völlig farblose, glänzende Prismen ausfallen. Sobald keine Krystalle mehr ausgeschieden werden, und die Flüssigkeit, die sich anfangs getrübt hatte, wieder völlig klar geworden ist, unterbricht man das Einleiten der Salzsäure, filtrirt von den Krystallen ab und läßt den salzsäurehaltigen Aether freiwillig verdunsten. Hierbei bleibt eine gelblich gefärbte Krystallmasse K zurück.

Aus den durch Salzsäure gefällten Krystallen, welche die lockere Salzsäureverbindung des Dimethyläthers des β-Dioxims darstellen, läßt sich die freie Verbindung weit weniger leicht im Zustande der Reinheit gewinnen, als die entsprechende α-Verbindung aus ihrer Salzsäureverbindung. Am besten zersetzt man die reineren Krystallmengen durch

Wasser oder Ammoniak, nimmt das entstandene Harz in Aether auf, schüttelt denselben mehrfach mit stark verdünnter Salzsäure aus, um etwa noch beigemengte basische Substanz zu entfernen, trocknet den Aether und fällt von neuem mit Salzsäuregas; nöthigenfalls wiederholt man den Reinigungsproceß nochmals. Auf diese Weise gelangt man zu einem Product, aus dem durch Ammoniak ein Harz in Freiheit gesetzt wird, welches durch Reiben mit einem Glasstabe ziemlich rasch in eine krystallinische Masse übergeführt wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether oder stark verdünntem Alkohol reinigt man den Körper völlig; er schmilzt alsdann constant bei 88°—89°.

Die oben erwähnte Krystallmasse K, welche aus den Reactionsproducten, die sich nicht mit Salzsäure verbinden, besteht, ist ein Gemenge des β-Iso-Dimethyläthers, der in seinen Eigenschaften genau dem α-Körper entspricht, mit wenig Benzil. Die Hauptmenge der neuen Verbindung befreit man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heißem Alkohol von dem beigemengten Benzil. Um aus den Mutterlaugen weitere Mengen des reinen Körpers zu gewinnen, digerirt man dieselben zweckmäßig kurze Zeit mit salzsaurem Hydroxylamin: von dem entstandenen, in Alkohol sehr leicht löslichen Monoxim des Benzils läßt sich dann der schwerer lösliche Iso-Dimethyläther leicht trennen. Schmelzpunkt: 72°—73°.

Der Proceß der Methylirung verläuft also, wie schon eingangs bemerkt, beim β-Dioxim in genau der gleichen Weise wie beim α-Dioxim, nur die Mengenverhältnisse, in denen die entsprechenden Producte entstehen, sind etwas andere. Es wurden nämlich im Durchschnitt etwa 35% Iso-Dimethyläther und nur wenig Benzil gewonnen, während der normale Dimethyläther und die Base sich ungefähr ebenso reichlich bildeten wie die entsprechenden Körper aus dem α-Dioxim. Im Ganzen wurden gegen 70% des Ausgangsmaterials an krystallisirten Producten erhalten. —

Es möge jetzt die Beschreibung der vier Isomeren sowie der Base folgen.

Normaler α-Benzildioxim-Dimethyläther.

Derbe, allseitig ausgebildete, trikline Prismen von starkem Glanz und sehr großer Dispersion (aus ätherischer Lösung durch freiwilliges

Verdunsten gewonnen). Schmelzpunkt: 109°—110°. Unlöslich in kaltem Wasser; schwer löslich in Ligroïn; mäßig in Alkohol und Aether; sehr leicht in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

I. 0.1933 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.5071 g Kohlensäure und 0.1094 g Wasser.

II. 0.1977 g Substanz gaben 18.5 cc feuchten Stickstoff bei 19°.5 und 744 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Gefunden I	Gefunden II	
C	71.64	71.55	—	pCt.
H	5.97	6.29	—	„
N	10.45	—	10.50	„ .

Der Körper vereinigt sich mit 1 Mol. Salzsäure zu einer lockeren Verbindung, die bereits in der Kälte durch Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt wird, aber in trockner Luft, auch bei 100°, beständig ist. Dieselbe krystallisirt in glänzenden, kurzen Prismen, welche bei 157°—158° unter Gasentwicklung schmelzen.

Zur Bestimmung des Chlorgehalts wurde eine gewogene Menge der Verbindung durch überschüssiges Ammoniak zersetzt, und im Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor durch Silbernitrat gefällt.

0.2095 g Substanz gaben 0.0805 g Chlorsilber und 0.0112 g Silber.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2 . HCl$	Gefunden	
Cl	11.66	11.27	pCt.

α-Benzildioxim-Iso-Dimethyläther.

Kleine, glänzende, schiefwinklige Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt 165°—166°. Unlöslich in kaltem Wasser; sehr schwer löslich in Ligroïn; schwer in Alkohol, Aether und Eisessig; leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

I. 0.15175 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.3991 g Kohlensäure und 0.0874 g Wasser.

II. 0.1156 g Substanz gaben 11.0 cc feuchten Stickstoff bei 26° und 751 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{16}H_{16}N_2O_2$	I	II	
C	71.64	71.74	—	pCt.
H	5.97	6.40	—	„
N	10.45	—	10.43	„ .

Normaler β-Benzildioxim-Dimethyläther.

Feine, weiße, zu Rosetten gruppirte Nädelchen oder derbe, kurze Prismen (aus Aether beim langsamen Verdunsten). Schmelzpunkt: 88°—89°. Unlöslich in kaltem Wasser; schwer löslich in Ligroïn; leicht in Alkohol und Aether; sehr leicht in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

I. 0.1522 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.3990 g Kohlensäure und 0.0891 g Wasser.

II. 0.1533 g Substanz gaben 14.7 cc feuchten Stickstoff bei 23° und 748 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{16}H_{16}N_2O_2$	I	II	
C	71.64	71.52	—	pCt.
H	5.97	6.50	—	„
N	10.45	—	10.63	„ .

Mit Salzsäure geht die Substanz eine Verbindung ein, die der entsprechenden α-Verbindung in jeder Beziehung täuschend ähnlich ist; nur der Schmelzpunkt liegt bedeutend tiefer, ungefähr bei 130°.

Die Chlorbestimmung wurde in derselben Weise ausgeführt, wie bei der α-Verbindung angegeben ist.

0.0729 g Substanz gaben 0.0264 g Chlorsilber und 0.0066 g Silber.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{16}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$		
Cl	11.66	11.95	pCt.

β-Benzildioxim-Iso-Dimethyläther.

Flache, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 72°—73°. Unlöslich in kaltem Wasser; mäßig löslich in Alkohol; leicht in Eisessig und Ligroïn; sehr leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

I. 0.1808 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.4727 g Kohlensäure und 0.1032 g Wasser.

II. 0.1220 g Substanz gaben 11.6 cc feuchten Stickstoff bei 19°.5 und 743 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{16}H_{16}N_2O_2$	I	II	
C	71.64	71.32	—	pCt.
H	5.97	6.34	—	„
N	10.45	—	10.65	„ .

Base $C_{16}H_{14}N_2$.

Die Base, welche als Nebenproduct der Methylirung sowohl des α- wie des β-Dioxims entsteht, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, feinen, seideglänzenden Nadeln oder dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen; aus ätherischen Lösungen scheidet sie sich dagegen in kleinen, stark glänzenden, gut ausgebildeten Krystallen von rhombischem Aussehen ab. Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Ligroïn, leicht in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff; sehr leicht in Chloroform. Schmelzpunkt: 158°—159°.

Nach den Ergebnissen der Analyse — es wurden Proben verschiedener Darstellungen analysirt — besitzt die Base die Formel $C_{16}H_{14}N_2$.

I. 0.1820 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.5481 g Kohlensäure und 0.1056 g Wasser.

II. 0.1207 g Substanz gaben 12.9 cc feuchten Stickstoff bei 21° und 746 mm Druck.

III. 0.1214 g Substanz gaben 13.0 cc feuchten Stickstoff bei 22° und 746 mm Druck.

IV. 0.1222 g Substanz gaben 13.65 cc feuchten Stickstoff bei 22° und 738 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden				
	$C_{16}H_{14}N_2$	I	II	III	IV	
C	82.06	82.13	—	—	—	pCt.
H	5.98	6.44	—	—	—	„
N	11.97	—	11.93	11.90	12.28	„ .

Charakteristisch für die Base ist das schwer lösliche Nitrat derselben. Gießt man eine heiße, verdünnte salzsaure Lösung der Base und eine

heiße Lösung von Salpeter zusammen, so scheidet sich das Nitrat beim Erkalten in derben, flachen Nadeln ab. Fügt man zu einer verdünnten kalten Lösung dieses Salzes eine Auflösung von Natriumnitrit, so wird keine Nitrosoverbindung gebildet, sondern die freie Base wieder ausgefällt.

Die Base ist einsäurig; dies zeigt die Analyse ihres Platindoppelsalzes, welches man in Form von goldgelben, glänzenden Blättchen erhält, wenn man zu einer heißen, mäßig verdünnten salzsauren Lösung der Base Platinchlorid fügt. Das im Vacuum getrocknete Salz verliert bei 100⁰ nicht an Gewicht.

0.2619 g bei 100⁰ getrockneter Substanz hinterließen beim Glühen 0.0587 g Platin.

Berechnet für $[C_{16}H_{14}N_2 . HCl]_2 . PtCl_4$		Gefunden
Pt (197)	22.39	22.42 pCt.

Es sind bereits zwei Basen bekannt, welche dieselbe Zusammensetzung besitzen und zugleich Abkömmlinge des Benzils sind. Die eine ist das Methyldiphenylglyoxalin,

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5—C = N \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5—C = N \end{array}\right\} CH—CH_3,$$

welches *Japp* und *Wynne*[1]) aus Benzil, Acetaldehyd und Ammoniak darstellten. Diese Verbindung ist von der unseren durchaus verschieden, da sie erst bei 225⁰ schmilzt. Das andere Isomere ist das „Diphenyldihydropyrazin"

$$\begin{array}{l} C_6H_5—C = N — CH_2 \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\; | \\ C_6H_5—C = N — CH_2 \end{array}$$

von *Mason*[2]), welches durch Condensation von Aethylendiamin mit Benzil gewonnen wird. Diese Base hat nach den Angaben des Entdeckers fast genau denselben Schmelzpunkt wie die beschriebene, nämlich 160⁰—161⁰, ist aber leicht löslich in Aether und wird (höchst auffallenderweise) durch Säuren beim Erhitzen sofort in ihre Componenten gespalten, während die vorliegende Base vollkommen beständig ist. Welche Constitution der neuen Base zukommt, läßt sich vorläufig nicht entscheiden.

---

[1]) Chem. Soc. 1886, 1, 462; Ber. d. D. chem. Ges. 21, R. 600.

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 20, 268.

Reduction der vier Isomeren.

Um Aufschluß über die Natur der vier isomeren Dioxim-Dimethyläther zu gewinnen, wurden dieselben zunächst der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor unterworfen. Das Verfahren und der Verlauf der Reaction waren in allen Fällen gleich. 0.8—0.9 g des betreffenden Körpers wurden mit der gleichen Gewichtsmenge amorphen Phosphors und dem fünffachen Gewicht an Jodwasserstoffsäure (1.7 sp. G.) 8—10 Stunden im Rohr auf 190°—230° erhitzt. Aus allen Reactionsproducten ließ sich leicht in reichlicher Ausbeute Dibenzyl isoliren, welches durch den Schmelzpunkt 52°, die Krystallform, das Dinitroderivat vom Schmelzpunkt 178° u. s. w. erkannt und mit aller Sicherheit identificirt wurde. Hieraus ergiebt sich, daß alle vier Körper noch wahre Abkömmlinge des Benzils sind, d. h. die Kette $C_6H_5—C—C—C_6H_5$ enthalten. Die *Beckmann*'sche Umlagerung oder eine der Benzilsäurebildung analoge Reaction ist also bei der Entstehung keines der vier Körper eingetreten.

Einwirkung von Alkohol bei hoher Temperatur auf die Körper der α-Reihe.

Versuche, nach Analogie mit dem Verhalten des freien α-Dioxims die beiden α-Derivate durch Erhitzen mit Alkohol in die entsprechenden β-Derivate umzuwandeln, waren erfolglos. Der α-Iso-Dimethyläther wird von Alkohol nicht im geringsten angegriffen, selbst wenn man beide Substanzen mehrere Stunden zusammen auf 240°—250° erhitzt. Läßt man dagegen Alkohol auf den normalen α-Dimethyläther einige Stunden bei 170°—180° einwirken, so findet je nach der Dauer des Versuchs eine mehr oder minder starke Zersetzung statt, die sich durch Dunkelfärbung der Lösung kund giebt. β-Derivate ließen sich in dem Reactionsproduct, welches gewöhnlich noch unveränderte Ausgangssubstanz enthielt, in keinem Falle nachweisen.

Einwirkung von Salzsäure auf die vier Isomeren bei höherer Temperatur.

Gegenüber der Einwirkung concentrirter Salzsäure in der Hitze zeigen die Isomeren ein sehr bemerkenswerthes verschiedenes Verhalten. Erhitzt man den α- oder β-Dimethyläther etwa 10 Stunden lang mit concentrirter

wässeriger Salzsäure auf 100°, so entsteht in beiden Fällen ein gelber Syrup, in dem sich leicht Benzil nachweisen und in Substanz isoliren läßt (Schmelzpunkt 95°), während die salzsaure Flüssigkeit einen Körper enthält, der die Kupferreaction des Hydroxylamins zeigt. Die Reaction verläuft also bei diesen beiden Substanzen genau so wie bei den freien Dioximen (welche bekanntlich durch Salzsäure in Hydroxylamin und Benzil gespalten werden), nur weniger glatt. Die Körper werden in Benzil und Methylhydroxylamin zerlegt, welch letzteres aber beim Erhitzen mit conc. Salzsäure z. Th. weitere Zersetzungen erleidet[1]). Diese Verbindungen erweisen sich also als die wahren Dimethyläther der beiden Dioxime, womit auch ihre Fähigkeit, lockere salzsaure Salze zu bilden, im Einklang steht.

Ganz anders die beiden andern Isomeren. Unter denselben Bedingungen mit Salzsäure erhitzt, liefert das Iso-Dimethyläther des α-Dioxims gleichfalls einen gelben Syrup; isolirt man denselben aber und verreibt ihn mit wenig kaltem Alkohol, so erstarrt er zu einer weißen Krystallmasse, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol alle Eigenschaften des β-Iso-Dimethyläthers besitzt. Diese Umwandlung der α-Verbindung in die β-Form verläuft nahezu quantitativ, nur ganz geringe Mengen harziger Nebenproducte treten dabei auf, jedoch keine Spur Benzil.

Der β-Iso-Dimethyläther wird, wie schon aus diesem Verlauf hervorgeht, bei 100° überhaupt nicht von Salzsäure angegriffen, selbst bei 150° wird es durch stundenlanges Erhitzen mit Salzsäure kaum verändert. Erst bei etwa 170° findet eine energische Einwirkung der Salzsäure statt: der Körper wird glatt in Benzoësäure übergeführt; Benzil wird nicht gebildet, und in der salzsauren Flüssigkeit läßt sich nur Ammoniak nachweisen.

Diese Versuche zeigen, daß die beiden Isoverbindungen keine normalen Dimethyläther der Dioxime sind. Welches die Constitution dieser eigenthümlichen Verbindungen ist, bleibt noch zu ermitteln, doch sei schon hier daran erinnert, daß mehrfach bei Einwirkung von Jodmethyl auf organische Substanzen nicht einfache Methylirung stattfindet, sondern der Rest des Jodmethyls sich als Methylen in vorhandene

---

[1]) Vgl. Ann. Chem. Pharm. 182, 225; Ber. d. D. chem. Ges. 16, 827.

Kohlenstoffketten einschiebt. So entstehen nach den Beobachtungen von *E. Fischer* und *Steche*[1]) bei der Methylirung von Indolen Hydrochinoline, und analog nach den Versuchen von *Ciamician* und *Anderlini*[2]) aus Pyrrolderivaten Abkömmlinge des Hydropyridins. Ob ähnliche oder andersartige abnorme Vorgänge sich bei der Bildung der nicht ätherartigen Isomeren abspielen, läßt sich zur Zeit noch nicht entscheiden, nur ist der Eintritt von Kohlenstoffatomen in die Hauptkette C_6H_5—C—C—C_6H_5 ausgeschlossen, da ja beide Verbindungen bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor Dibenzyl liefern.

Die beschriebenen Versuche sprechen entschieden gegen die Annahme von den oben erwähnten Formeln

$$C_6H_5 - \overset{\overset{N\cdot OH}{/\quad\backslash}}{C - C} - C_6H_5 \quad (\text{mit } N\cdot OH \text{ unten}) \qquad \text{und} \qquad C_6H_5 - \underset{NH-O}{C} - \underset{O-NH}{C} - C_6H_5$$

für eine der isomeren Verbindungen. In der That ist nicht einzusehen, wie aus Körpern von diesen Formeln bei der Methylirung — einem Proceß, der in diesem Falle sich bei der niedrigen Temperatur von etwa 50^0 abspielt und einen so absonderlichen und complicirten Verlauf nimmt — genau die analogen Reactionsproducte entstehen sollten, wie aus einer Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5-C-C-C_6H_5 \\ \| \quad \| \\ HO\cdot N \quad N\cdot OH \end{matrix}$ mit gänzlich anderen Bindungsverhältnissen; vielmehr spricht der bei beiden Körpern bis ins Kleinste analoge Verlauf der Reaction unzweideutig dafür, daß in den Ausgangssubstanzen dieselbe Art der Atomverkettung besteht, und im besonderen auch beide Verbindungen gleich constituirte Oximidogruppen enthalten. —

Benzyläther des α- und β-Dioxims.

Um die gleiche Structur der Oximidogruppe direct zu beweisen, konnte man denselben Weg einschlagen, der zur Entscheidung der gleichen Frage bei den Benzilmonoximen geführt hatte, d. h. die Benzyläther der Dioxime einem eingehenden Studium unterwerfen. Die betreffenden

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 20, 818.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 21, 2855.

Versuche sind begonnen, jedoch noch nicht zu Ende geführt. Hier sei über dieselben nur in Kürze Folgendes mitgetheilt:

Bei der Benzylirung des α-Benzildioxims entstehen zwei Körper von der Zusammensetzung des Dioximdibenzyläthers, welche nach ihren Eigenschaften als die völligen Analoga des normalen und des Iso-Dimethyläthers des α-Dioxims erscheinen. Die eine Substanz, welche sich mit concentrirter wässeriger Salzsäure verbindet, schmilzt bei 104°—105°; Salzsäure spaltet bei höherer Temperatur — 100° — aus ihr Benzil ab. Die isomere Verbindung, welche kein Chlorhydrat liefert, schmilzt bei 153°—154° und wird durch Salzsäure bei 100° nicht gespaltet, sondern in die entsprechende Dibenzylverbindung des β-Benzildioxims übergeführt.

Letztere Substanz, deren Schmelzpunkt bei 59°—60° liegt, wird in reichlicher Menge bei der Benzylirung des β-Benzildioxims gebildet. Den bei dieser Reaction unzweifelhaft gleichzeitig entstehenden isomeren, normalen β-Dioximdibenzyläther gelang es bis jetzt noch nicht zu isoliren.

Behandelt man die erwähnten drei Verbindungen mit Jodwasserstoffsäure, so spalten sie sämmtlich Jodbenzyl ab; sie sind also ausnahmslos Abkömmlinge des normalen Benzylhydroxylamins, $NH_2.O.C_7H_7$. Schon dieser Versuch allein beweist, daß zum mindesten das α- und β-Dioxim gerade so wie die Benzilmonoxime normale Oximidogruppen N.OH enthalten, während allerdings noch unerklärt bleibt, worauf die Isomerie der Iso-Aether beruht.

Reduction des α- und β-Dioxims.

Anschließend mögen hier noch einige kurze Bemerkungen über die Reduction des α- und β-Dioxims folgen.

Kocht man α-Benzildioxim mit Zinkstaub und Natronlauge, so erhält man im Wesentlichen folgende Producte:

1. Tetraphenylaldin[1]),

```
              N
            / | \
C6H5 — C    |    C — C6H5
       ||   |    ||
C6H5 — C    |    C — C6H5,
            \ | /
              N
```

[1]) Vgl. *N. Polonowska,* Ber. d. D. chem. Ges. 21, 490 und *E. Braun* und *V. Meyer*, ibid. 1269.

2. Benzil,

3. einen bei 54⁰ schmelzenden, stickstofffreien Körper, wahrscheinlich Dibenzyl.

Außerdem entstehen zahlreiche, nicht definirte Producte, unter andern eine bei ca. 150° schmelzende in Aether und Alkohol schwer lösliche Base.

Ebenso gewinnt man aus β-Dioxim:

1) Tetraphenylaldin, 2) Benzil,

3) den bei 54° schmelzenden, dem Dibenzyl gleichenden Körper.

Daneben bilden sich auch hier zahlreiche, schwer zu trennende Producte, unter denen die erwähnte bei 150° schmelzende Base, sowie ein stickstoffhaltiger, nicht basischer, bei 212°—213° schmelzender Körper isolirt wurden.

Auch in diesem Fall tritt also das analoge Verhalten der beiden Dioxime bei einer so complicirten, zu zahlreichen Producten führenden Reaction deutlich zu Tage.

Es muß indessen ausdrücklich hervorgehoben werden, daß den bei der Reduction beobachteten Thatsachen bei weitem nicht der Werth beizumessen ist, wie den Ergebnissen der Methylirung. Die Producte der Reduction beider Dioxime sind theils solche, aus denen bereits aller Stickstoff herausgenommen ist, theils verdanken sie, wie das Tetraphenylaldin, einem complicirten Condensationsvorgange, der gleichfalls mit theilweiser Abspaltung des Stickstoffs verbunden ist, ihre Entstehung. Alle diese Körper sind daher nicht geeignet, Aufschluß über die Bindungsverhältnisse in den beiden Dioximen zu geben. Es ist vielmehr denkbar, daß zunächst stets Reduction der beiden Isonitrosogruppen zu Amidgruppen stattfindet, wodurch in beiden Fällen derselbe Diamidokörper entstehen kann, und daß die weiteren Producte aus tiefergehender Veränderung des primär gebildeten Diamins hervorgehen.

Zusammenfassung der Versuche mit den Benzildioximen.

Die Ergebnisse der Versuche mit den drei Benzildioximen lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

Die drei Verbindungen haben gleiche procentische Zusammensetzung und gleiches Moleculargewicht.

Sie sind nicht physikalisch, sondern echt chemisch isomer, da jedes der drei Oxime eine besondere Reihe von Estern liefert, durch deren

Spaltung mit Alkali in der Kälte die ursprünglichen Oxime — bezw. das Anhydrid — wiedergewonnen werden können.

Alle drei Körper sind echte Abkömmlinge des Benzils, da sie durch Erhitzen mit Salzsäure in Benzil und salzsaures Hydroxylamin gespalten werden. (Die γ-Verbindung lagert sich hierbei zunächst in die β-Form um.)

Alle drei liefern dasselbe Anhydrid. (Das α-Dioxim geht vorher in die β-Verbindung über.)

Alle drei werden durch Oxydation in dasselbe Product verwandelt. (Allerdings liefern auch die structurverschiedenen Benzaldoxime das gleiche Oxydationsproduct.)

Der Verlauf der Methylirung ist bei dem α- und β-Dioxim bis auf die kleinsten Einzelheiten genau der gleiche. (Im Gang befindliche Versuche machen dasselbe auch für das γ-Dioxim wahrscheinlich.)

α- und β-Dioxim verhalten sich — abgesehen von dem verschiedenen Verlauf der *Beckmann*'schen Umlagerung, einer Reaction, deren merkwürdiger Chemismus selbst in den einfachsten Fällen noch nicht genügend aufgeklärt ist — völlig gleich, während das γ-Dioxim sich durch seine Neigung zur Anhydridbildung unterscheidet, außerdem auch durch die Leichtigkeit, mit der es in die β-Form übergeht, ausgezeichnet ist. Daß diese Eigenschaft nicht etwa auf eine abweichende Constitution des γ-Dioxims hinweist, sondern sich gerade sehr gut aus der räumlichen Configuration dieser Modification erklären läßt, wird weiter unten gezeigt werden.

Wenn auch der Beweis für die Structurgleichheit der drei Benzildioxime noch nicht mit genau derselben Schärfe erbracht worden ist, wie dies bezüglich der Monoxime geschehen ist, so kann die Gleichartigkeit der Constitution dieser Verbindungen doch nicht bezweifelt werden, da alle Beobachtungen entschieden darauf hindeuten. Es bleibt daher zur Erklärung der Isomerie der Dioxime gleichfalls nur die Annahme übrig, daß dieselbe in einer verschiedenen räumlichen Gestaltung der Molecüle dieser Verbindungen ihren Grund habe.

Zum Schluß möge eine tabellarische Uebersicht über die einzelnen Oxime und ihre Derivate mit Angabe ihres Schmelzpunktes gegeben werden:

	α-Monoxim.	γ-Monoxim.	α-Dioxim.	β-Dioxim.	γ-Dioxim.
Oxim	137°—138°	113°—114°	237°	207°	164°—166°
Acetylester	61°—62°	78°—79°	147°—148°	124°—125°	114°—115°
Propionylester . .	—	—	103°—104°	121°	86°—87°
Isobutyrylester . .	—	—	121°—122°	88°—89°	89°—92°
Norm. Methyläther	—	—	157°—158°	88°—89°	—
Iso-Methyläther .	—	—	165°—166°	72°—73°	—
Norm. Benzyläther	94°	114°	104°—105°	—	—
Iso-Benzyläther . .	—	—	153°—154°	59°—60°	—
Anhydrid	—	—		94°	
Oxydationsproduct	—	—		114°	

Versuche mit anderen Ketonen.

Durch die mitgetheilten Untersuchungen ist die gleiche Constitution der verschiedenen Benziloxime zur Genüge bewiesen und festgestellt, daß die Isomerie dieser Verbindungen auf verschiedener räumlicher Configuration derselben beruhen muß. Bei der Wichtigkeit dieses Befundes, aus dem sich schwerwiegende theoretische Folgerungen ergaben, war es indessen geboten, den Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung auf möglichst verschiedene Weise zu erbringen. Neben der directen Beweisführung ließen sich auch auf indirectem Wege weitere werthvolle Stützen für die vertretene Auffassung gewinnen.

Der indirecte Beweis für das Bestehen einer stereochemischen Isomerie bei den Benziloximen durfte als gelungen betrachtet werden, wenn gezeigt werden konnte, daß nur Ketone von ganz bestimmter Constitution unter denselben oder ähnlichen Bedingungen wie das Benzil den isomeren Benziloximen analoge isomere Hydroxylaminderivate liefern, daß aber den übrigen Ketonen die Fähigkeit, derartige isomere Oxime zu bilden, abgeht. Isomere Ketoxime mit verschieden constituirten Oximidogruppen oder wenigstens Aether solcher Verbindungen — bekanntlich sind isomere freie Oxime von verschiedener Structur bis jetzt nur bei einem Aldehyd, dem Benzaldehyd, nachgewiesen worden — werden nämlich voraussichtlich Ketone der verschiedensten Structur zu liefern vermögen, denn es ist nicht wahrscheinlich, daß die mit der Carbonylgruppe verbundenen verschiedenen Reste auf das Zustandekommen oder Nichtzustandekommen der Gruppen

$$C = N—OH, \text{ bezw. } C\!<\!\overset{NH}{\underset{O}{|}} , \text{ bezw. } OH\cdot N\!<\!\overset{C}{\underset{C}{|}}\!>\!N\cdot OH$$

irgend einen erheblichen Einfluß ausüben. Umgekehrt ist die Existenzfähigkeit stereochemisch isomerer Oxime naturgemäß an die Erfüllung einer ganzen Reihe von Bedingungen geknüpft, so daß nur eine beschränkte Anzahl von Ketonen befähigt sein wird, dieselben zu bilden, und man mit Wahrscheinlichkeit voraussagen kann, ob ein bestimmtes Keton Oxime, deren Isomerie derjenigen der Benziloxime entspricht, liefern wird oder nicht.

1. Versuche mit substituirten „Benzilen".

Zu diesem Zwecke wurden von *R. Stierlin* die substituirten Benzile Anisil, $CH_3O\cdot C_6H_4—CO—CO—C_6H_4\cdot OCH_3$, und p-Tolil, $CH_3—C_6H_4—CO—CO—C_6H_4—CH_3$, einem genauen Studium unterworfen. Dabei ergab sich, daß die genannten Körper, soweit sie untersucht wurden, in Bezug auf Oximbildung sich genau wie das Benzil verhalten, ein Resultat, das durchaus zu erwarten war.

2. Versuche mit Diacetyldioxim.

Anders verhält sich dagegen das Dioxim des Diacetyls, das Dimethylglyoxim, $CH_3—C(NOH)—C(NOH)—CH_3$, welches zuerst von *Schramm*[1]) dargestellt worden ist.

Dieser Körper läßt sich durch keins der Mittel, die sonst zum Ziele führen, in eine isomere Verbindung überführen. Erhitzt man z. B. das Dioxim mehrere Stunden mit absolutem Alkohol im Rohr auf 150°—170°, oder auch 200°—220°, so tritt nur eine geringe Zersetzung ein, während die Hauptmasse des Körpers unverändert bleibt. Bei höheren Temperaturen, 230°—245°, zersetzt sich das Oxim vollständig, ohne daß es gelingt, faßbare Producte der Reaction zu gewinnen. Ebensowenig läßt sich eine Umlagerung des Dioxims erzielen, wenn man es in der Kälte mit Acetylchlorid, oder nach *Beckmann* mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Salzsäure behandelt.

In beiden Fällen bildet sich eine bei ca. 112° schmelzende Acetylverbindung, welche durch verdünntes Alkali beim Erwärmen leicht zerlegt

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 16, 180.

wird: aus der alkalischen Lösung scheiden Säuren das unveränderte Ausgangsproduct wieder aus.

Die Existenz von stereochemischen Isomeren dieses Oxims war a priori nicht ausgeschlossen, indessen ist das Diacetyl dem Benzil nicht direct zu vergleichen, da in jenem an Stelle von zwei negativen Phenylgruppen zwei indifferente, bezw. positive Methylgruppen getreten sind, und dies sehr wohl den Unterschied beider Verbindungen begründen kann.

3. Versuche mit Benzophenon.

Von Interesse war es ferner, Versuche mit dem Benzophenon anzustellen. Stereochemisch isomere Oxime dieser Substanz sind nicht wohl denkbar, aber bei der großen Structurähnlichkeit, welche zwischen Benzil und Benzophenon besteht — die sich nur durch eine CO-Gruppe von einander unterscheiden —, müßte man mit größter Wahrscheinlichkeit ähnliche Erscheinungen, wie bei den Oximen des Benzils, auch bei dem des Benzophenons erwarten, wenn die Isomerie in der Structur der Oximidogruppe begründet wäre. Dergleichen aber ist nirgends beobachtet worden, vielmehr haben die schönen Untersuchungen *Beckmann*'s gezeigt, daß die Umlagerungen, welche das Benzophenonoxim unter denselben Bedingungen erleidet, welche die Umwandlung der Benziloxime in stereochemisch isomere Körper herbeiführen, auf völlig veränderter Ursache beruhen; das Benzophenonoxim verwandelt sich dabei in das isomere Benzanilid, also einen gänzlich anders constituirten Körper; für die Existenz von mehr als einem wirklichen Oxim des Benzophenons oder irgend eines andern Monoketons sprechen dagegen nicht die geringsten Andeutungen.

Um in dieser Hinsicht völlig sicher zu sein, wurden die Versuche, welche zur Entdeckung der beiden isomeren Benzilmonoxime geführt haben, unter genau den gleichen Bedingungen und mit denselben Variationen mit Benzophenon wiederholt, aber stets wurde ausschließlich das bekannte Benzophenonoxim vom Schmelzpunkt 140^0 erhalten, niemals auch nur Spuren eines isomeren Körpers.

Es war denkbar, wenn auch sehr wenig wahrscheinlich, daß das sogenannte labile Benzophenon, jene Modification, welche bei 26^0—27^0 schmilzt und sich leicht in die höher schmelzende Form verwandelt, bei der Oximirung eine von dem gewöhnlichen Benzophenonoxim verschiedene

Verbindung liefere. Dies ist jedoch nicht der Fall, vielmehr verhält sich das labile Benzophenon gegen Hydroxylamin genau wie das stabile.

4. Versuche mit Phenanthrenchinon.

Gegen die Beweiskraft der Versuche mit Benzophenon konnte man einwenden, daß ein Monoketon nicht ohne Weiteres einem Diketon vergleichbar sei; es galt mithin, ein Diketon zu untersuchen, welches dem Benzil möglichst ähnlich ist, dessen Constitution dabei jedoch der Bildung stereochemisch isomerer Oxime nicht günstig ist oder dieselbe gänzlich verhindert.

Ein Körper, der in dieser Beziehung vorzüglich geeignet erschien, den Prüfstein für die Richtigkeit der Annahme, daß die Isomerie der Benziloxime eine geometrische sei, abzugeben, ist das Phenanthrenchinon.

Benzil und Phenanthrenchinon sind chemisch nahe verwandte Körper; beide sind Orthodiketone, beide condensiren sich leicht mit Orthodiaminen, beide erleiden unter dem Einfluß von Alkali dieselbe merkwürdige Atomverschiebung zu Diphenyl- bezw. Diphenylenglykolsäure u. s. w. Ist mithin die Isomerie der Benziloxime in der Verschiedenheit ihrer Oximidogruppen begründet, so darf man mit großer Wahrscheinlichkeit erwarten, denselben Verhältnissen bei den Oximen des Phenanthrenchinons wieder zu begegnen. Anders wenn die Isomerie der Benziloxime eine stereochemische ist. Blickt man auf die Formeln z. B. der Dioxime beider Substanzen:

```
C6H5   NOH              C6H4   NOH
    \ //                 |   \ //
     C                   |    C
     |                   |    |
     C                   |    C
    / \\                 |   / \\
C6H5   NOH              C6H4   NOH
 Benzildioxim     Phenanthrenchinondioxim,
```

so bemerkt man, daß die beschränkte Drehbarkeit der centralen Kohlenstoffatome, auf welcher nach *V. Meyer's* Ansicht die Isomerie der Benziloxime beruht, in Phenanthrenchinon und seinen Abkömmlingen durch die Bindung zwischen den beiden Phenylgruppen aufgehoben oder doch zum mindesten sehr erschwert ist, da die beiden Benzolreste, welche im Benzil nicht unmittelbar zusammenhängen, im Phenanthren-

chinon sowohl direct als auch durch Vermittlung der centralen Kohlenstoffatome mit einander verbunden und daher, in ähnlicher Weise wie zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome, in gewissem Sinne in ihrer gegenseitigen Lage fixirt sind. Daher läßt die Theorie erwarten, daß das Phenanthrenchinon trotz seiner sonstigen großen Aehnlichkeit mit dem Benzil im Gegensatz zu diesem unter den gleichen Bedingungen nur ein Monoxim, und nur ein Dioxim zu bilden vermag.

a. Phenanthrenchinonmonoxim.

Zunächst wurde das bekannte Monoxim des Phenanthrenchinons,

$$\begin{array}{l} C_6H_4-C=N.OH \\ \;| \qquad\;\; | \\ C_6H_4-CO \end{array}$$

nach der Vorschrift von *H. Goldschmidt*[1]) durch Erhitzen von Phenanthrenchinon und der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins mit Alkohol auf dem Wasserbade dargestellt.

Schon die sehr gute Ausbeute an diesem Oxim deutete darauf hin, daß dasselbe das einzige Product der Reaction sei, und in der That konnten aus den Mutterlaugen nur noch geringe weitere Mengen desselben Körpers, jedoch keine Spur einer isomeren Verbindung gewonnen werden. Der Schmelzpunkt, welcher bei 158^0 lag, sowie die sonstigen Eigenschaften stimmten mit den früheren Angaben überein; hervorgehoben sei, daß die Natriumverbindung, welche sich aus der Lösung des Oxims in heißer Natronlauge beim Erkalten in grünlich schimmernden Blättchen ausscheidet, in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist.

Um zu sehen, ob bei niedrigerer Temperatur vielleicht ein anderes Product gebildet würde, wurde der Versuch bei gewöhnlicher Temperatur wiederholt. Gleiche Molecüle Phenanthrenchinon und salzsaures Hydroxylamin wurden zu einem innigen Gemisch verrieben, mit wenig Alkohol zu einem dicken Brei angerührt und mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Der Brei verwandelte sich hierbei allmählich in ein dichtes Haufwerk feiner Nädelchen, welche sich bei der Untersuchung als reines Monoxim vom Schmelzpunkt 158^0 erwiesen.

Die Ausbeute war quantitativ; Nebenproducte waren nicht gebildet worden.

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 16, 2178. Vgl. auch *Beckmann* u. *Wegerhoff*, Ann. Chem. Pharm. 252, 15.

War ein zweites Monoxim des Phenanthrenchinons existenzfähig, so war nach den beim Benzil gemachten Erfahrungen die Bildung desselben bei der Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf das Keton, am besten in alkalischer Lösung, zu erwarten. Bei der Ausführung dieser Versuche stellte es sich heraus, daß ein Ueberschuß von Alkali, gleichgültig ob Aetznatron oder Soda verwandt wurde, in der Wärme tiefer gehende Zersetzungen hervorruft. Sofort nach dem Zusammenbringen der einzelnen Substanzen färbte sich das Gemenge schwarzgrün, und nach wenigen Augenblicken der Erwärmung erfolgte eine stürmische Gasentwicklung. Nach dem Ansäuern der Reactionsproducte wurden flockige, dunkle Massen erhalten, aus denen sich nur verhältnißmäßig geringe Mengen des bereits erwähnten Monoxims isoliren ließen. Auch bei Vermeidung eines Ueberschusses von Alkali nahm die Reaction im Wesentlichen denselben Verlauf.

Bei gewöhnlicher Temperatur war die Reaction weniger stürmisch, doch trat auch hier auf Zusatz überschüssigen Aetznatrons eine schwarzgrüne Färbung und theilweise Verharzung ein, wogegen bei Anwendung von Soda eine glatte Umsetzung erfolgte.

Bei letzteren Versuchen wurde das fein gepulverte Gemisch von 1 Mol. Phenanthrenchinon und 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin mit Alkohol zu einem dicken Brei verrührt, zu dem darauf allmählich unter Kühlung eine concentrirte wässerige Lösung von Soda zugegeben wurde. Nach mehrtägigem Stehen hatten sich die Proben in dichte, röthlichgelbe Krystallgemenge verwandelt, welche nur mit verdünntem Alkohol ausgelaugt zu werden brauchten, um auf dem Filter nahezu reines Monoxim vom Schmelzpunkt 158° zu hinterlassen. Ein kleiner Theil des Phenanthrenchinons blieb in der Regel unangegriffen. Irgend welche Nebenproducte konnten dagegen bei dieser Reaction nicht nachgewiesen werden.

Da man, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, durch directe Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenanthrenchinon unter den angegebenen Bedingungen zu keinem zweiten Monoxim gelangt, so blieb noch übrig zu versuchen, ob sich vielleicht durch dieselben Mittel, welche die unbeständigen Formen der Benziloxime in deren stabilere Modificationen umwandeln, das Phenanthrenchinonmonoxim gleichfalls in eine isomere Verbindung überführen lassen würde. Als zu diesem Zweck das Oxim mit absolutem Alkohol im Rohr mehrere Stunden auf 130° erhitzt worden war, erwies es sich, abgesehen von einer geringen Verharzung, unverändert,

während das α-Benzilmonoxim schon bei 100° glatt in die γ-Modification verwandelt wird. Wurde die Versuchstemperatur auf 170°—180° gesteigert, so trat weitgehende Verharzung ein, ohne daß es gelang, neben unverändertem Ausgangsmaterial ein krystallisirtes Reactionsproduct zu fassen.

Ebensowenig lagert sich die Verbindung unter dem Einflusse des *Beckmann*'schen Gemisches — Eisessig, Essigsäureanhydrid und gasförmige Salzsäure — in ein stereochemisch isomeres Oxim um. Man kann vielmehr das Phenanthrenchinonmonoxim Tage lang mit diesem Gemisch bei Zimmertemperatur stehen lassen, ohne daß die Substanz im Geringsten verändert wird; ja, selbst bei andauerndem Erhitzen auf 100° tritt, wie *Beckmann* und *Wegerhoff* (a. a. O.) gefunden haben, nur eine theilweise Acetylirung des Oxims, jedoch keine Umlagerung ein. Bei 130° endlich wird das Phenanthrenchinonmonoxim nach den genannten Autoren in Diphenimid $\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ | \\ C_6H_4-CO \end{array} \!\!> NH$ verwandelt; es findet also in normaler Weise die von *Beckmann* an zahlreichen Oximen beobachtete, merkwürdige Atomverschiebung statt.

b. Phenanthrenchinondioxim.

Nachdem alle Versuche, ein zweites Monoxim des Phenanthrenchinons zu gewinnen, ergebnißlos verlaufen waren, wurde die Darstellung von Dioximen dieses Ketons versucht. Bislang war nur das Anhydrid eines Phenanthrenchinondioxims bekannt, welches *H. Goldschmidt*[1]) durch Erhitzen von Phenanthrenchinon, salzsaurem Hydroxylamin und etwas Salzsäure im Rohr auf 180° dargestellt hatte. Das Dioxim selbst erhält man nach Versuchen, welche *R. Stierlin* angestellt hat, gerade wie das α-Benzildioxim, durch andauernde Digestion von fein gepulvertem Phenanthrenchinon mit einer Lösung von überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol auf dem Wasserbade. Die Bildung des Dioxims vollzieht sich sehr langsam; bei Verarbeitung von 10 g Phenanthrenchinon (1 Mol.) und 14 g salzsaurem Hydroxylamin (4 Mol.) ist die Reaction erst nach etwa 30stündiger Digestion annähernd vollendet.

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 16, 2178.

Das Reactionsproduct ist ein gelbes Krystallpulver, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus viel heißem Alkohol oder Eisessig rein erhalten wird. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet sich die Verbindung in mikroskopischen, gelben Prismen aus, deren Schmelzpunkt je nach der Art des Erhitzens etwas verschieden gefunden wird; bei mäßig raschem Erhitzen schmilzt die Substanz nach vorheriger Bräunung bei etwa 202°.

Die Zusammensetzung des Körpers wurde durch die folgenden Analysen, welche Hr. *R. Stierlin* ausgeführt hat, festgestellt.

I. 0.1871 g Substanz gaben 0.4853 g Kohlensäure und 0.0735 g Wasser.

II. 0.2100 g Substanz gaben 20.4 cc feuchten Stickstoff bei 12° und 758 mm Druck.

III. 0.2115 g Substanz gaben 20.5 cc feuchten Stickstoff bei 11.°5 und 761 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden			
$C_{14}H_{10}N_2O_2$		I.	II.	III.	
C	70.58	70.71	—	—	pCt.
H	4.20	4.38	—	—	„
N	11.77	—	11.50	11.55	„ .

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Chloroform und Benzol, schwer in heißem Alkohol, Aether und Eisessig, mäßig löslich in Schwefelkohlenstoff. In heißer Natronlauge löst sich der Körper mit gelber Farbe, beim Erkalten scheidet sich das schwer lösliche Natriumsalz in perlmutterglänzenden Blättchen aus. In Kalilauge ist das Dioxim auch in der Kälte leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Dioxim wie das Monoxim mit blutrother Farbe.

Die Ausbeute an dieser Verbindung ist recht gut; aus den Mutterlaugen konnte neben weiteren Mengen der gleichen Substanz nur etwas Monoxim vom Schmelzpunkt 158° gewonnen werden, jedoch keine Spur eines zweiten Dioxims. Durch die Einwirkung überschüssigen salzsauren Hydroxylamins auf Phenanthrenchinon in der Wärme wird also nur ein Dioxim gebildet, während bekanntlich das Benzil unter denselben Bedingungen zwei Dioxime liefert.

Bei gewöhnlicher Temperatur läßt sich derselbe Versuch nicht durchführen. Als nämlich die Componenten in dem oben angegebenen Verhältniß mit Alkohol zu einem Brei verrieben und bei Zimmertemperatur

stehen gelassen wurden, stellte es sich heraus, daß unter diesen Bedingungen die Reaction selbst bei wochenlangem Stehen nur bis zur Bildung des Monoxims fortschreitet; ein Dioxim konnte auf diese Weise nicht erhalten werden.

Bezüglich der Versuche, mit Hülfe von überschüssigem freiem Hydroxylamin aus dem Phenanthrenchinon ein zweites Dioxim zu gewinnen, gilt genau das bei der Darstellung des Monoxims Gesagte, indem je nach den Bedingungen weit gehende Zersetzung oder glatte Bildung des bekannten Monoxims eintrat. Wie bei der Einwirkung des salzsauren Hydroxylamins blieb auch bei Gegenwart eines großen Ueberschusses von freier Base und Alkali und wochenlanger Versuchsdauer bei gewöhnlicher Temperatur die Reaction bei der Bildung des Monoxims stehen.

Dagegen gelang es, in verdünnter wässerig-alkalischer Lösung das Monoxim bei Zimmertemperatur wenigstens theilweise in Dioxim überzuführen. 1 g Monoxim wurde in überschüssiger heißer Natronlauge gelöst und darauf die Lösung so stark mit Wasser verdünnt, daß sich beim Erkalten nichts ausschied. Alsdann wurden 2 g salzsaures Hydroxylamin zugefügt, und das Ganze mehrere Tage stehen gelassen. Beim Ansäuern fiel ein gelber Niederschlag aus, der ein Gemisch zweier Substanzen bildete. Durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol wurden dieselben getrennt und rein dargestellt. Hierbei ergab es sich, daß der größere Theil jenes Niederschlages aus unverändertem Monoxim bestand, während der Rest des Monoxims in ein bei 202^0 schmelzendes Dioxim umgewandelt war, welches auch in seinen sonstigen Eigenschaften völlig mit dem zuvor beschriebenen Dioxim übereinstimmte.

Mithin wird durch freies, wie durch salzsaures Hydroxylamin aus Phenanthrenchinon dasselbe Dioxim gebildet, neben welchem in keinem Falle nachweisbare Mengen eines isomeren Körpers entstehen.

Der Versuch, durch Erhitzen mit Alkohol das Phenanthrenchinondioxim umzulagern, bot von vornherein wenig Aussicht auf Erfolg, da schon bei verhältnißmäßig niedriger Temperatur Anhydridbildung zu erwarten war. In der That wird das Dioxim bereits durch mehrstündiges Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 150^0 vollständig in sein Anhydrid verwandelt. Diese Verbindung krystallisirt in langen, feinen, gelben Nadeln, welche bei 182^0—183^0 schmolzen — 181^0 nach *Goldschmidt* — und von wässerigem Alkali selbst bei anhaltendem Kochen nicht an-

gegriffen wurden. Als das Dioxim mit Alkohol 3—4 Stunden nicht über 130° erhitzt wurde, war die Anhydridbildung nur in geringem Maße eingetreten, während die Hauptmasse des Dioxims sich als unverändert erwies. Außer diesen beiden Substanzen konnte kein weiterer Körper in dem Reactionsproduct nachgewiesen werden.

Diacetylphenanthrenchinondioxim.

Im Hinblick darauf, daß α- und γ-Benzildioxim besonders leicht durch das *Beckmann*'sche Gemisch in die beständige β-Modification übergeführt werden, mußte das Verhalten des Phenanthrenchinondioxims, welches in seinen Eigenschaften dem α-Benzildioxim ähnelt, diesem Reagens gegenüber von besonderer Wichtigkeit erscheinen.

3 g fein gepulvertes Dioxim wurden mit 30 g Eisessig und Essigsäureanhydrid (4 : 1) übergossen, worauf unter Kühlung bis zur Sättigung Salzsäuregas eingeleitet wurde. Es entstand zunächst allmählich eine klare, rothe Lösung, aus der sich bald glitzernde, gelbe Krystalle in reichlicher Menge auszuscheiden begannen, während sich gleichzeitig die Farbe der Lösung aufhellte. Nach zweitägigem Stehen wurden die Krystalle abfiltrirt; in der Mutterlauge befanden sich nur noch geringe Mengen derselben Substanz. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heißem Alkohol war die Substanz rein.

Die Analyse ergab, daß der Körper die Diacetylverbindung eines Phenanthrenchinondioxims ist.

0.1583 g Substanz gaben 12.3 cc feuchten Stickstoff bei 16° und 751 mm Druck.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O_4$	Gefunden
N 8.70	8.95 pCt.

Diese Acetylverbindung bildet gut ausgebildete, mikroskopische, schiefwinklige Krystalle, welche bei 184° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich löslich in Schwefelkohlenstoff, wenig in Alkohol, Eisessig, Aether und Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Um zu entscheiden, ob die Verbindung ein Derivat des Dioxims vom Schmelzpunkt 202° oder einer isomeren Verbindung sei, d. h. ob das *Beckmann*'sche Gemisch umlagernd gewirkt habe oder nicht, wurde eine Probe des Esters mit verdünnter wässeriger Kalilauge verrieben und das

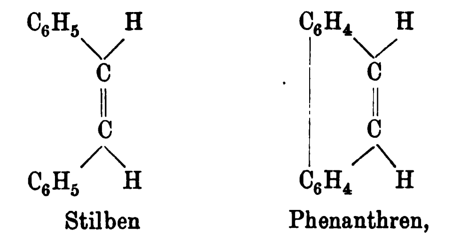
Gemisch über Nacht stehen gelassen. Auf Zusatz von Wasser blieb nur ein geringer Rückstand ungelöst, welcher abfiltrirt wurde und sich als unangegriffener Acetylester erwies.

Aus dem Filtrat wurde durch Salzsäure ein hellgelber Körper gefällt, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol alle Eigenschaften des bekannten Phenanthrenchinondioxims zeigte; er schmolz bei etwa 202°, krystallisirte in mikroskopischen Prismen, war schwer löslich in heißem Alkohol, löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe und bildete ein perlmutterglänzendes, schwer lösliches Natriumsalz.

Durch das *Beckmann*'sche Gemisch wird also das Phenanthrenchinondioxim nur acetylirt, aber nicht umgelagert.

Vergleicht man die Ergebnisse der mitgetheilten Versuche mit den Thatsachen, welche beim Studium der Benziloxime festgestellt worden sind, so macht sich der Gegensatz in dem Verhalten des Benzils und des Phenanthrenchinons in überzeugender Weise geltend. Alle Mittel, welche die Bildung isomerer Benziloxime herbeiführen, versagen beim Phenanthrenchinon, und man darf aus dieser Thatsache wohl mit Recht schließen, daß solche structuridentische, stereochemisch-isomere Derivate, wie die Theorie erwarten läßt, entweder nicht existenzfähig sind, oder wenigstens unter den bisher erprobten Bedingungen nicht entstehen.

Allerdings muß auf einen Umstand hingewiesen werden, welcher das Schlagende dieser Beweisführung etwas beeinträchtigt. *v. Baeyer*[1]) hat nämlich vor kurzem gezeigt, daß Stilben und Phenanthren, welche sich von einander ähnlich wie Benzil und Phenanthrenchinon unterscheiden:



Stilben Phenanthren,

sich gänzlich verschieden gegen Kaliumpermanganat verhalten. Während die Acetylengruppe des Stilbens augenblicklich von dem Oxydationsmittel angegriffen, und das Stilben in Benzaldehyd verwandelt wird, ist dieselbe

[1]) Ann. Chem. Pharm. 251, 286.

Acetylengruppe durch die im Phenanthren erfolgte Ringschließung gegen die Oxydation geschützt: das Phenanthren wird von Kaliumpermanganat nicht angegriffen. Es erscheint indessen nicht zulässig, aus diesem verschiedenen Verhalten der Gruppe —CH = CH— in beiden Substanzen den Schluß zu ziehen, daß auch die Gruppe —CO—CO— im Phenanthrenchinon einen andern Charakter besitze als im Benzil, denn abgesehen davon, daß die Aehnlichkeit zwischen letzteren beiden Substanzen eine weit größere ist als diejenige zwischen Stilben und Phenanthren, bleiben ja grade alle charakteristischen Eigenschaften der Orthodiketongruppe, durch welche das Benzil ausgezeichnet ist, bei dem Uebergang desselben in das Phenanthrenchinon erhalten. Hervorgehoben sei außer den bereits oben angeführten Punkten hier besonders noch die Thatsache, daß das Monoxim des Phenanthrenchinons in normaler Weise die *Beckmann*'sche Umlagerung erleidet, indem es sich unter dem Einfluß gasförmiger Salzsäure in der Hitze in das isomere Diphenimid umlagert[1]).

Somit liefert das Verhalten des Phenanthrenchinons ein weiteres wichtiges Argument zu Gunsten des Bestehens einer stereochemischen Isomerie bei den Benziloximen, während die Annahme eines Vorkommens verschiedener oder verschieden gebundener Oximidogruppen in den Benziloximen das gegensätzliche Verhalten des Phenanthrenchinons und Benzils völlig unerklärt lassen würde. —

Auch auf indirectem Wege gelangt man also, wie ersichtlich, zu dem Ergebniß, daß die Isomerie der Benziloxime nicht auf verschiedener Structur, sondern auf verschiedener räumlicher Configuration beruht.

---

[1]) *Beckmann* und *Wegerhoff* a. a. O.

III. Versuch einer Erweiterung der van 't Hoff-Le Bel'schen Theorie.

Aus der vorstehenden, ausführlichen Untersuchung der Oxime des Benzils hat *V. Meyer*, wie bemerkt, den theoretisch wichtigen Schluß gezogen, daß die Isomerie dieser Körper zurückzuführen ist auf die verschiedene rämliche Lagerung der Atome in diesen Verbindungen. Für Verbindungen von dem Typus der Benziloxime läßt jedoch die *van 't Hoff-Le Bel*'sche Theorie auch nach der Auffassung von *Wislicenus* keine Möglichkeit einer räumlichen Isomerie zu, denn entweder sollen die beiden einfach verbundenen Kohlenstoffsysteme dauernd um die Axe C—C rotiren, oder es wird angenommen, daß unter dem gegenseitigen Einfluß der Substituenten auf einander nur eine dauernd existenzfähige Gleichgewichtslage zu Stande kommen kann.

Es fragt sich nun, wie man sich demgegenüber das Bestehen verschiedener Configurationen gesättigter Verbindungen ohne asymmetrische Kohlenstoffatome erklären kann.

Vergleicht man zunächst die beiden eben wiederholten Hypothesen mit einander, so wird man der letzteren den Vorzug geben. Wie bereits früher bemerkt, ist die Annahme, daß in dem Molecül einer Verbindung auch die nicht direct mit einander verbundenen Atome anziehend auf einander einwirken, sehr wahrscheinlich und berechtigt. Sobald man aber diese Voraussetzung macht, ist eine fortgesetzte, ungehemmte Rotation zweier Kohlenstoffsysteme gegen einander nicht denkbar, wenn man nicht die Kraft jener chemischen Anziehung als unwesentlich betrachten will gegenüber der die Rotation erzeugenden Kraft der Wärmestöße. Das hieße aber praktisch keine chemische Einwirkung der Substituenten auf einander annehmen. Denkt man sich nun zwei einfach verbundene Kohlenstoffsysteme im Zustande unmittelbar nach dem Zusammentritt der Elemente der Verbindung, so werden dieselben in lebhafter Rotation begriffen sein. Dieselbe wird jedoch rasch durch den hemmenden Einfluß der verschiedenen anziehenden Kräfte verzögert werden, bis nach kurzer Zeit das Gesammtsystem in einer Gleichgewichtslage

festgehalten wird, um die von den Einzelsystemen im Allgemeinen bei gewöhnlicher Temperatur nur noch oscillatorische Bewegungen ausgeführt werden.

Hierbei entsteht die Frage, ob ein bestimmtes Molecül unter allen Umständen in derselben Gleichgewichtslage zur Ruhe kommen wird. Die bejahende Antwort, welche *van 't Hoff* und *Wislicenus* auf diese Frage ertheilt haben, folgt nicht mit unbedingter Nothwendigkeit aus der Voraussetzung von richtenden Kräften im Molecül; diese Annahme ist vielmehr nur den damals bekannten Thatsachen angepaßt. Der Gedanke, daß für die Atome eines Molecüls mehrere Gleichgewichtszustände möglich sind, welche unter Umständen in Form isomerer Configurationen dauernde Existenzfähigkeit erlangen können, liegt bei näherer Ueberlegung keineswegs fern.

Bereits *Wislicenus* nimmt im Grunde betrachtet mehrere Gleichgewichtslagen einfach verbundener Kohlenstoffsysteme an, wie schon in dem Begriff einer „begünstigten" Configuration angedeutet liegt. Besonders deutlich tritt dies in denjenigen Fällen zu Tage, wo keine vor den übrigen in besonderem Maße bevorzugte Anordnung der Atome denkbar ist, also zwei oder auch drei Configurationen ungefähr gleich berechtigt erscheinen. Ein solcher Körper verhält sich bei seinen Umsetzungen wie ein Gemisch stereochemisch isomerer Verbindungen und wird je nach den Umständen bald mehr im Sinne der einen, bald der anderen Formel reagiren. Diesen Configurationen eine getrennte Existenzfähigkeit zuzuschreiben, lag bisher keine Veranlassung vor; sobald jedoch die Thatsachen dazu auffordern, ist es gestattet, diesen weiteren Schritt zu thun, d. h. die Hypothese aufzustellen, daß sich unter dem Einfluß der in einem Molecüle wirksamen Kräfte mehrere Gleichgewichtszustände herstellen können, denen unter günstigen Verhältnissen selbstständige, stereochemisch isomere Erscheinungsformen zukommen.

Diese Anschauung entspricht vollkommen den Vorstellungen, welche man sich in letzter Zeit über die „tautomeren Körper" und deren „desmotrope Zustände" gebildet hat. Die Annahme, daß zwei annähernd gleich günstige Configurationen durch Rotation beständig in einander übergehen, würde der Auffassung *Laar*'s[1]) von dem Wesen der „Tautomerie" analog

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 18, 648; 19, 730.

sein. Denkt man sich dagegen, daß beide Configurationen gleichzeitig neben einander bestehen, und je nach den Umständen bald die eine bald die andere in der ihr eigenthümlichen Form dauernd aufzutreten vermag, so stimmt diese Auffassungsweise überein mit der Theorie der labilen oder Pseudoformen von *A. v. Baeyer*[1]), sowie mit den Ansichten von *Hantzsch*[2]) und *Herrmann*[2]) über „die desmotropen Zustände tautomerer Substanzen". Desmotrope Erscheinungsformen tautomerer Körper und stereochemisch isomere Configurationen gesättigter Verbindungen ohne asymmetrische Kohlenstoffatome erscheinen hiernach als analoge Vorkommnisse, die einen auf dem Gebiete der älteren Structurtheorie, die anderen in dem Bereich der neueren Configurationslehre.

Wie die desmotropen Körper, so werden auch die hier in Rede stehenden räumlich isomeren Verbindungen im Allgemeinen einen verschiedenen Grad von Stabilität besitzen, und die weniger beständigen Modificationen werden sich in die „begünstigte" Configuration mehr oder weniger leicht überführen lassen. In ihrem chemischen Verhalten werden diese Substanzen völlig übereinstimmen bis auf solche Verschiedenheiten, welche sich auf die ungleiche Lage der einzelnen Substituenten zu einander in den verschiedenen Configurationen zurückführen lassen. —

Giebt man die Möglichkeit der Existenz derartiger Isomerien zu, so ist weiter die Frage zu erörtern, wieviel verschiedene Configurationen eines aus zwei einfach mit einander verbundenen Kohlenstoffsystemen bestehenden Körpers im höchsten Falle denkbar sind. Setzt man voraus, daß nur solchen Configurationen selbstständige Erscheinungsformen entsprechen können, welche durch die besondere geometrische Lage der Substituenten zu einander ausgezeichnet sind, so läßt sich die Frage beantworten.

van 't Hoff[3]) nahm an, daß die Substituenten beider Kohlenstoffsysteme sich an correspondirenden Stellen des Raumes befinden, d. h. bei aufrecht gedachter Stellung des Gesammtsystems „über einander". Er bemerkte jedoch, daß man mit demselben Recht eine beliebige andere Lage der Substituenten voraussetzen könne. Auch *Wislicenus* betrachtet ausschließ-

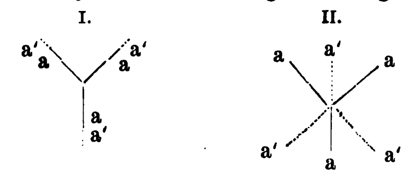
---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 16, 2188.
2) Ber. d. D. chem. Ges. 20, 2801.
3) Dix années . . S. 53.

lich Configurationen mit correspondirender Lage der Substituenten. Diese Beschränkung geht lediglich aus Zweckmäßigkeitsgründen hervor, erscheint jedoch, meiner Ansicht nach, keineswegs als wahrscheinlichster Ausdruck der wirklichen Verhältnisse. Allerdings werden die Substituenten in vielen Fällen jene erwähnten Lagen thatsächlich einnehmen, da hierbei die einzelnen Atome und Gruppen einander möglichst nahe gerückt sind, und diese Lagen daher sehr wohl bevorzugte Gleichgewichtszustände der Molecüle darstellen können. In anderen Fällen werden dagegen die Atome gemäß ihrer chemischen Natur sich möglichst weit von einander zu entfernen suchen; die richtenden Kräfte werden daher die Einzelsysteme so orientiren, daß z. B. die Substituenten des oberen Systems sich über der Mitte zwischen je zwei Substituenten des untern befinden und so fort. Die Annahme einer solchen Anordnung der Atome in bestimmten Molecülen scheint mir ungezwungen aus der Theorie der richtenden Wirkung der Affinitäten hervorzugehen und mit derselben besser im Einklang zu stehen als die ausschließliche Berücksichtigung der oben genannten Configurationen.

Um zu ermitteln, wie viele durch die besondere Stellung der Substituenten zu einander vor den übrigen ausgezeichnete Lagen das System eines beliebigen Aethanderivates einnehmen kann, denke man sich bei aufrechter Stellung des Systems die Substituenten der beiden Einzelsysteme und die Verbindungslinien ihrer Schwerpunkte mit dem Schwerpunkt des zugehörigen Kohlenstoffatoms auf eine Ebene projicirt, welche senkrecht zur Axe des Systems durch den Mittelpunkt desselben gelegt ist. Die Projectionen des oberen Systems mögen durch ausgezogene, die des unteren durch, der Deutlichkeit halber etwas länger gezeichnete, punktirte Linien angedeutet werden. Bemerkt sei noch, daß es für die folgenden Betrachtungen, außer wenn es sich um asymmetrische Kohlenstoffatome handelt, gleichgültig ist, ob a und a′, b und b′, c und c′ unter einander gleich oder verschieden sind.

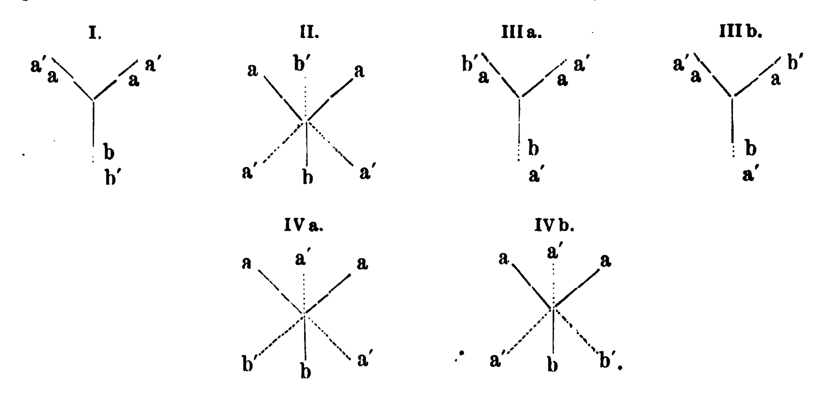
Für Verbindungen des Typus $(a_3)C—C(a_3')$ ergeben sich zwei Hauptlagen, deren Projectionen den folgenden Figuren entsprechen:



Im ersten Falle befinden sich die Substituenten in größter Nähe zu einander, im zweiten sind sie möglichst weit von einander entfernt.

Stellt man sich indessen die diesen Projectionen entsprechenden räumlichen Configurationen vor und vergleicht dieselben mit einander, so sieht man ein, daß dieselben sich wenig von einander unterscheiden, da die Differenz in den Entfernungen von a zu a' in den verschiedenen Fällen nur unbedeutend ist. Diese beiden Configurationen werden daher in Wirklichkeit voraussichtlich keine erheblichen Unterschiede erkennen lassen, man wird sie also praktisch als identisch ansehen dürfen.

Für den Typus $(a_2b)C—C(a_2'b')$ sind sechs geometrische Hauptlagen denkbar. Die Projectionen derselben sind folgende:



Veranschaulicht man sich wieder die entsprechenden räumlichen Gebilde, so erkennt man jedoch, daß die Formen IIIa und IIIb völlig gleichwerthige Configurationen darstellen, und dasselbe gilt von den Formen IVa und IVb.

Der Unterschied zwischen den Gliedern dieser beiden Formenpaare entspricht nämlich durchaus der Verschiedenheit, welche zwischen der linksdrehenden und der rechtsdrehenden Modification von Substanzen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen besteht, denn es sind enantiomorphe Configurationen, sie verhalten sich zu einander wie Gegenstand und Spiegelbild. Dieser Unterschied von Rechts und Links könnte sich, wollte man eine gesonderte Existenzfähigkeit dieser Configurationen annehmen, nur in geringfügiger Weise bemerkbar machen und könnte keinenfalls irgendwelche Verschiedenheit in dem Verhalten bei Reactionen, in der Beständigkeit der Verbindung und so weiter hervorrufen, da ja die

Gleichgewichtsverhältnisse in beiden Formen genau dieselben sind. In Wirklichkeit indessen werden diese Formen überhaupt nicht getrennt auftreten, denn da die Wahrscheinlichkeit für das Zustandekommen beider Lagen gleich groß ist, so werden in einem beliebigen Molecularaggregate grade so viel Molecüle der Formen IIIa und IIIb, bezw. IVa und IVb vorkommen.

Somit stellen diese Formenpaare nur je eine mögliche Erscheinungsform des Molecüls dar, und es bleiben mithin nur vier von einander verschiedene Gleichgewichtszustände des Systems $(a_2b)C-C(a_2'b')$ übrig.

Vergleicht man die einzelnen Configurationen mit einander, so sieht man ein, daß die Unterschiede zwischen denselben weit bedeutender sind, als zwischen den beiden Hauptlagen des ersten Typus. Besonders scharf tritt der Unterschied zwischen der Form I und II hervor, aber auch die Formen III und IV unterscheiden sich merklich von einander und von den beiden ersten Configurationen.

Es erscheint daher denkbar, daß unter Umständen diesen verschiedenen Gleichgewichtslagen auch chemisch verschiedene Modificationen einer Verbindung entsprechen. Meist wird die Zahl derselben wohl nur zwei betragen, doch kann dieselbe in besonders günstigen Fällen bis auf vier steigen.

Einfacher noch gestalten sich die Verhältnisse für den besonderen Fall, daß in dem Schema

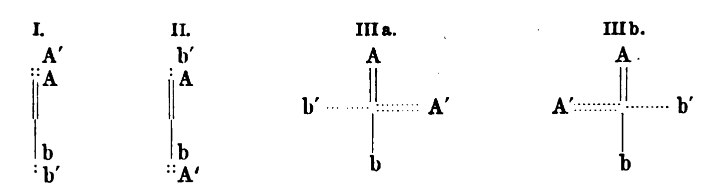
$$\begin{matrix} a\diagdown & & & \diagup a' \\ a-C & - & C & -a' \\ b\diagup & & & \diagdown b' \end{matrix}$$

a a und a'a' durch zwei Valenzen eines mehrwerthigen Elementes ersetzt werden; also für Körper von dem Typus

$$\begin{matrix} A \\ b \end{matrix}\!\!\gg C - C \ll\!\!\begin{matrix} A' \\ b' \end{matrix}.$$

Da es nicht auf die Lage der Valenzen, sondern der Atome zu einander ankommt, so erkennt man leicht, daß in diesem Fall die Lagen III und IV aufhören, Hauptlagen zu sein und durch eine, zwischen ihnen liegende ersetzt werden.

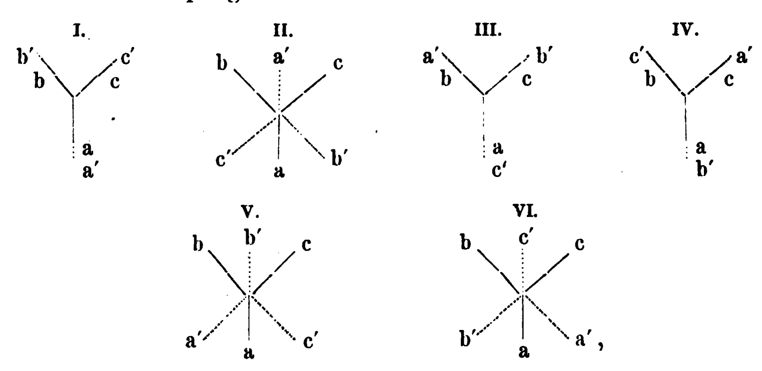
Construirt man wieder die Projectionen der Hauptlagen, so erhält man folgende Figuren:



Es existiren also für diesen besonderen Fall nur **drei** — IIIa und IIIb sind nur enantiomorph — in sehr charakteristischer Weise verschiedene Hauptlagen, denen **drei** chemisch verschiedene, stereochemische Modificationen einer Substanz entsprechen können.

Weiter unten bei der Erklärung der Isomerie der Benziloxime wird noch näher auf diesen Fall einzugehen sein.

Für Molecüle von dem Typus $(abc)C—C(a'b'c')$ lassen sich noch mehr ausgezeichnete Lagen construiren, als für die bisher besprochenen. Betrachtet man die Projectionen der sich zunächst ergebenden **sechs** geometrischen **Hauptlagen**:



so erkennt man, daß in Folge der Asymmetrie der beiden Einzelsysteme die Formen III und IV, sowie V und VI nicht wie im vorhergehenden Fall lediglich Spiegelbilder von einander sind, sondern verschiedene Gleichgewichtszustände ausdrücken. Jeder der sechs geometrischen Hauptlagen kann daher theoretisch eine besondere Erscheinungsform entsprechen. Vertauscht man in dem einen der beiden Systeme zwei Substituenten mit einander, so erhält man, wie ersichtlich, sechs weitere Hauptlagen des Molecüls. Es sind mithin im Ganzen im vorliegenden Falle nicht weniger als **zwölf** verschiedene Gleichgewichtslagen denkbar.

Wechseln in dem anderen Systeme zwei Substituenten ihre Plätze, oder wird die Reihenfolge derselben in beiden Systemen gleichzeitig ge-

ändert, so werden dadurch keine neuen Gleichgewichtslagen geschaffen; die so entstandenen zwölf Configurationen sind vielmehr die Spiegelbilder der ersten zwölf, ihre betreffenden Erscheinungsformen würden sich daher nur durch die sogenannte „optische Isomerie“ unterscheiden. In dem besonderen Falle, daß die beiden Kohlenstoffsysteme die gleichen Substituenten a, b, c besitzen, sind nur sechs der letzt erwähnten Configurationen enantiomorph, sechs dagegen identisch mit den entsprechenden oben aufgeführten Hauptlagen.

Natürlich werden niemals für ein und dasselbe Molecül sämmtliche geometrische Hauptlagen thatsächlich chemischen Gleichgewichtszuständen entsprechen; sondern je nach der besonderen Natur der Substituenten werden in den Molecülen der einen Substanz sich die einen Lagen, in den Molecülen einer anderen andere als wirkliche Gleichgewichtslagen erweisen, und ebenso wird die Anzahl der existenzfähigen Erscheinungsformen in jedem Fall von dem chemischen Charakter der mit einander verbundenen Atome abhängen.

Die *van 't Hoff-Le Bel*'sche Theorie sieht bekanntlich die Möglichkeit von vier stereochemisch isomeren Configurationen einer Verbindung des Typus (abc)C—C(a'b'c') voraus, und in der That ist bis jetzt in keinem Fall mit Sicherheit eine größere Anzahl von Isomeren nachgewiesen worden. Es liegen indessen bereits vereinzelte Beobachtungen vor, welche darauf hinzudeuten scheinen, daß diese Zahl unter Umständen überschritten werden kann. Nur die erweiterte Theorie würde diesen Thatsachen, falls sie sich bestätigen, gerecht werden können.

In den vorstehenden Betrachtungen ist die Anzahl der in jedem Fall denkbar erscheinenden Isomerien lediglich aus der Zahl der möglichen, in geometrischer Hinsicht ausgezeichneten Gruppirungen der Substituenten abgeleitet. Es könnte dies an das Vorgehen *Herrmann*'s erinnern, welcher, wie erwähnt (vgl. S. 51), die Configurationen der typischen Kohlenwasserstoffverbindungen vermittelst rein geometrischer Speculationen festzustellen sucht. Der Unterschied beider Anschauungsweisen ist jedoch klar. Während *Herrmann* keinerlei Voraussetzungen über die Natur des Kohlenstoffatoms macht, ist in den obigen Ausführungen die Hypothese beibehalten, daß das Kohlenstoffatom vier Valenzen besitzt, und diese an bestimmte Stellen des Atoms gebunden sind. An dieser Annahme muß, abgesehen von anderen Gründen, darum festgehalten werden, weil ohne

dieselbe der Unterschied zwischen einfacher und mehrfacher Kohlenstoffbindung verwischt werden würde. Damit würde aber gleichzeitig der Erklärung, welche *van 't Hoff* und *Wislicenus* von den abnormen Isomerien der Aethylenderivate in so glücklicher Weise gegeben haben, der Boden entzogen werden, wenn man nicht etwa nach *Le Bel*'s[1]) Vorgang für Aethylenderivate die beschränkende Hypothese aufstellen will, daß die Atome ihrer Molecüle stets in einer Ebene liegen müssen.

Wodurch es verhindert wird, daß die weniger begünstigten Configurationen stereochemisch isomerer Körper mit einfacher Kohlenstoffbindung nicht sofort durch Drehung in die begünstigte Lage übergehen, ist zur Zeit noch eine offene Frage. Ein Versuch *V. Meyer*'s, hierfür eine Erklärung zu liefern, wird weiter unten zu erwähnen sein.

Daß die chemische Natur der Substituenten hierbei eine große Rolle spielt, ist sehr wahrscheinlich.

Körper, welche ein doppelt gebundenes Kohlenstoffpaar besitzen, können außer in der begünstigten Configuration in einer weniger begünstigten Form auch dann noch auftreten, wenn starke Verwandtschaftskräfte die begünstigte Modification wiederherzustellen streben, da die doppelte Bindung eine Rotation der beiden Kohlenstoffatome, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, unmöglich macht, und so die Umwandlung der weniger begünstigten Form in die begünstigte verhindert. Sind dagegen die mittleren Kohlenstoffatome durch einfache Bindung mit einander verkettet, so können zwei isomere Modificationen voraussichtlich nur dann dauernd bestehen, wenn die mit jenen Kohlenstoffatomen verbundenen Atome oder Gruppen ungefähr den gleichen Grad von Negativität besitzen, so daß die Affinitäten keinen erheblichen orientirenden Einfluß ausüben können, welcher das ausschließliche Zustandekommen der begünstigten Configuration zur Folge haben würde[2]).

Die bis jetzt beobachteten Thatsachen sprechen zu Gunsten dieser Ansicht. Die Benzildioxime und die Oxime der substituirten Benzile existiren in räumlich isomeren Formen; diese Verbindungen genügen aber auch der eben gestellten Bedingung, denn die Phenyl-, Tolyl- und Anisylgruppe einerseits und die Isonitrosogruppe andererseits sind in Bezug auf den Grad der Negativität einander ungefähr gleich zu stellen.

---

[1]) Bull. de la soc. d. chim. de Paris 37, 300.

[2]) Vgl. *V. Meyer* und *E. Riecke*, Ber. d. D. chem. Ges. 21, 954.

Den Gegensatz zu diesen Körpern bildet das Dimethylglyoxim. In dieser Substanz steht der negativen Isonitrosogruppe die indifferente Methylgruppe gegenüber, und die Anziehung zwischen diesen verschiedenartigen Radicalen wird so beträchtlich sein, daß eine Annäherung der beiden negativen Isonitrosogruppen nicht stattfinden kann. Dadurch wird die dauernde Existenzfähigkeit der weniger begünstigten Configuration verhindert, und demgemäß besteht das Dimethylglyoxim nur in einer Form. —

Die Erklärung der Isomerie der Benziloxime bietet auf Grund der entwickelten Vorstellungen keine Schwierigkeiten. Besonders anschaulich werden die Beziehungen dieser Substanzen zu einander, wenn man die *Wunderlich*'schen Vorstellungen über die Natur des Kohlenstoffatoms und das Wesen der chemischen Bindung benutzt.

Betrachten wir zunächst die Isomerie der Benzildioxime!

Diese Körper

$$\begin{array}{ccccccc} C_6H_5 & - & C & - & C & - & C_6H_5 \\ & & \| & & \| & & \\ & & N \cdot OH & & N \cdot OH & & \end{array}$$

gehören dem besonderen Typus

$$\begin{matrix} A \\ b \end{matrix} \!\!> C - C <\!\! \begin{matrix} A \\ b \end{matrix}$$

an; für ihre Molecüle existiren daher, wie gezeigt, drei Hauptlagen.

Denken wir uns die Kohlenstoffatome nach *Wunderlich* als Kugeln, die Valenzen als kleine Segmente derselben, deren Schwerpunkte in den Ecken eines regulären Tetraëders liegen. Die beiden centralen Kohlenstoffatome des Benzildioxims haben eins dieser Segmente gemein, und seien im Übrigen so orientirt, daß die drei übrigen Schwerpunkte der Bindestellen des einen Kohlenstoffatoms senkrecht über denselben Punkten des anderen Atoms liegen. Eine Valenz des oberen Atoms werde nun durch die freie Valenz einer Phenylgruppe gesättigt. Dies geschieht dadurch, daß die freie Bindestelle des einen Kohlenstoffatoms der Phenylgruppe mit der betreffenden Bindestelle des oberen Kohlenstoffatoms zur Deckung gelangt. In der gleichen Weise werde die correspondirende Valenz des unteren Kohlenstoffatoms mit einer Phenylgruppe verbunden. Es liegen alsdann die Schwerpunkte der beiden Phenylkohlenstoffatome, die sich in directer Bindung mit den centralen Kohlenstoffatomen befinden, senkrecht über einander; welche Lage der Benzolring hierbei einnimmt, kommt nicht in Betracht.

Erwägen wir nun, in welcher Weise die beiden noch freien Valenzen des oberen Kohlenstoffatoms durch zwei Valenzen des Stickstoffatoms einer Isonitrosogruppe gesättigt werden! Das Stickstoffatom möge gleichfalls die Gestalt einer Kugel haben, an welcher sich drei Bindestellen befinden. Wie *Wunderlich* gezeigt hat, können bei der doppelten Bindung die beiden betheiligten Paare von Bindestellen nicht zusammenfallen, sondern nur symmetrisch einander soweit genähert werden, bis die Massen der Atome sich berühren. Bringen wir das Stickstoffatom in diese Lage, so berührt es das Kohlenstoffatom in einem Punkte, welcher in der Ebene liegt, die man durch die Schwerpunkte der centralen Kohlenstoffatome und der direct gebundenen Phenylkohlenstoffatome legen kann. In derselben Ebene liegt aber auch der Schwerpunkt des Stickstoffatoms. Dasselbe ergiebt sich für das Stickstoffatom der zweiten Isonitrosogruppe, welche sich in gleicher Weise an das untere Kohlenstoffatom anlagert.

Damit ist die erste Hauptlage des Benzildioxim-Molecüls construirt: die Schwerpunkte der centralen Kohlenstoffatome und der vier mit ihnen in directer Bindung befindlichen Elemente befinden sich sämmtlich in einer Ebene; die Isonitrosogruppen liegen senkrecht übereinander, die Phenylgruppen desgleichen; die gleichartigen Gruppen sind somit in größter Nähe von einander.

Die zweite Hauptlage des Systems entsteht, indem das obere Kohlenstoffsystem um die Verbindungslinie der Schwerpunkte der beiden centralen Atome eine Drehung von 180^0 ausführt. Wieder liegen die Schwerpunkte der eben erwähnten sechs Elemente in einer Ebene; aber jetzt befindet sich auf der einen Seite des Systems eine Isonitrosogruppe senkrecht über einer Phenylgruppe, auf der anderen Seite umgekehrt eine Phenylgruppe senkrecht über einer Isonitrosogruppe; diesmal sind sich also die ungleichen Substituenten möglichst nahe.

Die dritte Hauptlage endlich kommt zu Stande, wenn das obere Kohlenstoffsystem aus seiner ursprünglichen Lage statt um 180^0 nur um 90^0 herausgedreht wird. Die Ebenen, welche man durch die Schwerpunkte der beiden centralen Kohlenstoffatome und je der beiden mit einem derselben verbundenen Elemente legen kann, fallen jetzt nicht mehr zusammen, sondern schneiden sich unter einem rechten Winkel. Die Schwerpunkte der vier angelagerten Elemente liegen in den Ecken eines Tetraëders,

dessen Schwerpunkt der Mittelpunkt des ganzen Systems ist; die vier Gruppen haben mithin in diesem Falle eine völlig symmetrische Lage zu einander.

Es existiren somit drei charakteristische Configurationen des Benzil-dioxim-Molecüls, welche in drei verschiedenen Erscheinungsformen ihre Verkörperung finden.

Die erste Hauptlage wird ohne Zweifel durch das γ-Dioxim vertreten. Die Lage, in welcher die gleichartigen Substituenten einander möglichst nahe stehen, ist offenbar die wenigst begünstigte, daher ist die entsprechende Modification äußerst unbeständig und sehr geneigt, durch Drehung in eine stabilere Form überzugehen. Die Neigung zur Anhydridbildung, durch die das γ-Dioxim im Gegensatz zu seinen Isomeren ausgezeichnet ist, bildet eine wesentliche Stütze dieser Auffassung. Denn da in der gedachten Configuration die beiden Isonitrosogruppen sich in größter Nähe befinden, so ist am ehesten die Möglichkeit gegeben, daß diese Gruppen unter Austritt eines Molecüls Wasser mit einander verkettet werden.

Welche von den beiden anderen Lagen die stabilere sein wird, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Berücksichtigt man nur die Anziehungen, welche die Substituenten auf einander ausüben, so wird man geneigt sein, der zweiten Hauptlage den Vorzug zu geben, da bei derselben die ungleichen Gruppen sich in größter Nähe befinden. Macht man aber die sehr wahrscheinliche Annahme, daß auch die räumliche Vertheilung der Masse des Molecüls an und für sich von Einfluß auf dessen Stabilität ist, so erscheint es möglich, daß die der dritten Hauptlage entsprechende Configuration die beständigste ist, da in ihr die Masse des Molecüls am gleichmäßigsten vertheilt ist.

Wie dem auch sei, jedenfalls sieht man ein, daß der Unterschied in der Stabilität der beiden Modificationen, welche diese Lagen repräsentiren, bei weitem nicht so bedeutend sein kann, wie der Unterschied in der Beständigkeit zwischen der γ-Form einerseits und diesen beiden andererseits. Daß dieser Schluß durch die Thatsachen völlig bestätigt wird, geht aus den mitgetheilten Versuchen zur Genüge hervor. Denn während das γ-Dioxim schon durch verhältnißmäßig geringe Temperaturerhöhung in die β-Form verwandelt wird, muß das α-Dioxim zur Erreichung des gleichen Zweckes andauernd auf hohe Temperatur erhitzt

oder der Einwirkung energischer Agentien ausgesetzt werden; es ist also eine verhältnißmäßig recht beständige Verbindung.

Während im Allgemeinen durch eine Reihe von Reactionen die weniger begünstigten Configurationen sich in die begünstigte umlagern, muß man bei der Anhydridbildung und Oxydation den umgekehrten Vorgang annehmen. Nur in der ersten Hauptlage können die Oximidogruppen nach Austritt von Wasser oder Wasserstoff durch ein oder zwei Sauerstoffatome mit einander verbunden werden. Daher giebt es für alle drei Dioxime nur ein Anhydrid und ein Oxydationsproduct, indem das α- und β-Dioxim bei den betreffenden Processen zunächst in die Configuration der ersten Hauptlage übergehen.

So lange die Bindung der einzelnen Elemente nicht gelöst wird, werden die drei Dioxime chemisch gleichartige Verbindungen liefern. Soweit die Beobachtungen bis jetzt reichen, ist dies durchgängig der Fall. Chemisch verschiedene Producte entstehen dagegen, wie bereits kurz erwähnt ist, wenn das α- und β-Dioxim — das γ-Dioxim ist noch nicht darauf hin untersucht worden — *Beckmann*'sche Umlagerungen erleiden. Aus dem β-Benzildioxim wird nach den Beobachtungen von *Beckmann* und *Günther* (vgl. S. 101) Oxanilid gebildet, ein Körper mit „offenkettenförmiger" Bindung; aus dem α-Benzildioxim dagegen das Dibenzenylazoxim $C_6H_5 — C \langle {}^{N}_{O-N} \rangle C — C_6H_5$, und das Iso-Dibenzenylazoxim, $C_6H_5 — C \langle {}^{N-N}_{O} \rangle C — C_6H_5$, zwei Körper mit ringförmiger Bindung. In dieser Thatsache liegt indessen, meiner Ansicht nach, kein Beweis für eine verschiedene Bindungsweise der Elemente der beiden Oxime. Denn vergegenwärtigt man sich die angenommenen räumlichen Configurationen beider Körper, so wird man zugeben, daß bei einer Reaction wie der *Beckmann*'schen, welche mit einer tiefgreifenden Verschiebung der Bindungsverhältnisse verbunden ist, sehr wohl aus der einen Configuration eine Verbindung mit offener Kette, aus der anderen eine solche mit ringförmiger Bindung entstehen kann.

Somit stehen alle beobachteten Thatsachen und alle Eigenschaften der Körper in bestem Einklange mit der Annahme, daß ihre Isomerie auf verschiedener Configuration ihrer Molecüle, welche in den besprochenen räumlichen Formeln ihren Ausdruck findet, beruht.

Ganz analog ist die Isomerie der beiden Monoxime. Welche der drei Configurationen den beiden Körpern zukommen, läßt sich noch nicht bestimmen. Von großem Interesse würde es sein, auch in diesem Falle ein drittes Isomeres aufzufinden, für dessen Existenz ja bereits Andeutungen vorzuliegen scheinen. Es läßt sich indessen nicht mit Sicherheit voraussagen, ob eine solche Verbindung wirklich zu erhalten ist, denn aus der Existenz dreier Benzildioxime folgt nicht ohne Weiteres, daß auch drei Monoxime bestehen müssen. Falls nicht etwa die beiden Gruppen CO und C = N·OH als völlig gleichwerthig zu betrachten sind, werden durch Ersatz der einen Gruppe durch die andere die Gleichgewichtsverhältnisse des Molecüls geändert. Ob daher das Molecül des Monoxims gleichfalls in drei existenzfähigen Modificationen auftreten kann, läßt sich vorläufig nur durch den Versuch entscheiden. —

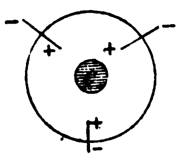
In etwas anderer Weise hat *V. Meyer* die Isomerie der Benziloxime zu erklären gesucht. In den oben gegebenen Ausführungen ist vorausgesetzt, daß zwei einfach verbundene Kohlenstoffatome unter allen Umständen um die Axe ihrer verbindenden Valenz drehbar sind; daß die im Augenblicke nach der Entstehung des Molecüls zunächst bestehende Rotation unter dem Einfluß der gegenseitigen Anziehung der Substituenten rasch gehemmt wird und in oscillatorische Bewegungen um eine Gleichgewichtslage übergeht; endlich daß es in jedem Fall von der chemischen Natur der Substituenten abhängt, ob nur eine oder mehrere Gleichgewichtslagen dauernd in Form selbstständiger, isomerer Modificationen bestehen können.

Dem gegenüber nimmt *V. Meyer* zur Erklärung der mitgetheilten eigenartigen Isomerieverhältnisse zwei verschiedene Arten der einfachen Bindung an, von denen nur die eine ungehinderte Rotation der beiden Kohlenstoffatome gestattet, die andere aber nicht. *V. Meyer* gelangt zu dieser Hypothese auf Grund allgemeiner, sehr interessanter Speculationen, welche er gemeinschaftlich mit *E. Riecke* über die Natur des Kohlenstoffatoms und seiner Valenzen angestellt hat.[1])

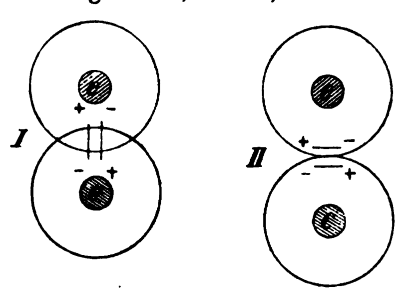
[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 21, 946.

Die genannten Forscher stellen sich das Kohlenstoffatom als Kugel vor, welche von einer gleichfalls kugelförmigen Aetherhülle umgeben ist; das Atom ist der „Träger der specifischen Affinitäten“, die Oberfläche der Aetherhülle der „Sitz der Valenzen“. Die Valenz wird aufgefaßt als System „zweier entgegengesetzter elektrischer Pole, welche in den Endpunkten einer im Vergleich zum Durchmesser der Aetherhülle kleinen geraden Linie befestigt sind“. Ein solches System wird „Dipol“ genannt; den vier Valenzen des Kohlenstoffatoms entsprechen mithin vier Dipole. Die Mittelpunkte dieser Dipole sind an die Oberfläche der Aetherhülle gebunden, jedoch frei verschiebbar in derselben. Die Dipole selbst sind unter dem Einfluß von gewissen chemischen Eingriffen frei drehbar um ihre Mittelpunkte. Endlich wird vorausgesetzt, daß die positiven Pole der Valenzen etwas stärker sind als die negativen, und daß das Kohlenstoffatom eine größere Anziehung für die positive als für die negative Elektricität besitzt.

Aus diesen Voraussetzungen folgt, wie am angegebenen Orte näher ausgeführt wird, daß die Mittelpunkte der Dipole auf der Aetherhülle Stellen einnehmen, welche den Ecken eines regulären Tetraëders entsprechen, und ihre positiven Pole nach der Mitte des Kohlenstoffatoms gerichtet sind. Legt man durch die Mittelpunkte dreier Dipole einen Schnitt durch das Kohlenstoffatom, so erhält man das nebenstehende Bild.



Die Verbindung zweier Kohlenstoffatome kommt dadurch zu Stande, daß dieselben sich einander sehr nähern, und zwei ihrer Dipole in unmittelbare Nachbarschaft gerathen, derart, daß die ungleichartigen Pole



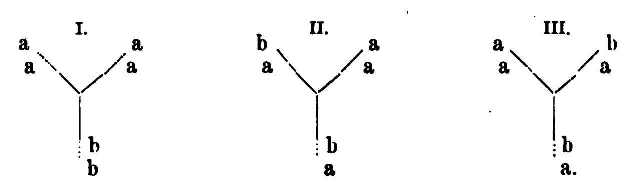
derselben neben einander zu liegen kommen. Es sind nun wegen der Drehbarkeit der Dipole um ihre Mittelpunkte verschiedene Lagen der

vereinigten Dipole denkbar, unter denen die durch die Figuren I und II veranschaulichten in geometrischer Hinsicht ausgezeichnet sind.

Wie man alsbald einsieht, können bei der Lage I die Kohlenstoffatome frei um die Axe C—C rotiren, da ja bei einer solchen Rotation die gegenseitige Lage der Dipole nicht geändert wird. Diese freie Drehbarkeit ist jedoch in der Lage II aufgehoben; nur wenn durch äußere Eingriffe der Widerstand überwunden wird, den die Anziehung der Dipole auf einander der Drehung entgegensetzt, kann das System in eine andere Lage übergehen.

Wann die eine oder die andere Art der einfachen Bindung möglich ist, dafür ist nach *V. Meyer* und *Riecke* die Beschaffenheit der mit den beiden Kohlenstoffatomen verbundenen Elemente und Gruppen maßgebend, insofern die zweite Bindungsweise voraussichtlich nur dann auftreten wird, wenn die Substituenten sich in ihrem chemischen Charakter ähneln, zwischen ihnen also keine starken Affinitätswirkungen stattfinden.

So geistvoll indessen diese Speculationen auch sind, so genügen dieselben, wie mir scheint, doch nicht, um allein mit ihrer Hülfe die Isomerie der Benziloxime, speciell der drei Dioxime, zu erklären. Hält man nämlich, wie bisher ausschließlich, an der Annahme fest, daß die Substituenten zweier einfach verbundener Kohlenstoffsysteme stets an correspondirenden Stellen des Raumes liegen, so sind für ein System $(a_2b)C—C(a_2b)$ — $a_2 = N \cdot OH$ und $b = C_6H_5$ — nur folgende drei räumlichen Configurationen denkbar:



Daß diese Formelbilder wirklich verschieden von einander sind, sieht man allerdings, zumal am Modell, leicht ein; indessen wurde bereits bei den früheren Veröffentlichungen über diesen Gegenstand, in denen diese Formulirungsweise den theoretischen Betrachtungen zu Grunde gelegt wurde, mehrfach darauf hingewiesen, daß der Unterschied zwischen der Form I einerseits und den Formen II und III andererseits von anderer Ordnung sei, als die Verschiedenheit der letzteren beiden Configura-

tionen unter sich. Die Formeln II und III stellen nämlich nur enantiomorphe Formen desselben Gleichgewichtszustandes dar, während die Formel I eine wesentlich verschiedene Gleichgewichtslage zum Ausdruck bringt.

Nach den früher angestellten Betrachtungen ist es klar, daß dem γ-Benzildioxim die Configuration I, dem α- und β-Dioxim die beiden anderen zukommen müßten.

Vergleicht man nun die Eigenschaften und das Verhalten des α- und β-Dioxims, so kann man sich nicht wohl der Ueberzeugung verschließen, daß die chemische Natur dieser Körper mit jenen überaus ähnlichen Formeln schwerlich in Einklang zu bringen ist. Schon der große Unterschied, den die physikalischen Eigenschaften der beiden Verbindungen aufweisen, erscheint auffällig, während ihr verschiedenes Verhalten bei der *Beckmann*'schen Umlagerung gar nicht zu erklären ist. Aber selbst wenn man auf diese beiden Punkte kein Gewicht legen wollte, würde doch die glatte Umwandlung der α-Form in die β-Modification ein schwerwiegendes Argument gegen die Annahme jener Formeln bilden, um so mehr, als sich die umgekehrte Reaction auf keine Weise bewerkstelligen läßt. Diese Thatsache beweist unzweideutig, daß das β-Dioxim eine Configuration repräsentirt, deren Gleichgewichtszustand ein höheres Maß von Stabilität besitzt, als es demjenigen der α-Configuration zukommt. Diesem thatsächlichen Verhältniß tragen die erwähnten Formeln keine Rechnung, denn da die Gleichgewichtsverhältnisse derselben übereinstimmen, so ist es unerklärlich, warum ein Körper von der Form II durch eine Reihe von Reactionen vollständig in die Form III übergeführt werden soll, während eine Rückverwandlung nicht möglich ist.

Nimmt man also auch mit *V. Meyer* und *Riecke* zwei verschiedene Arten der einfachen Bindung an, so kann man doch, wie mir scheint, die Isomerie der Benziloxime nur verstehen, wenn man auch solche Configurationen einfach verbundener Kohlenstoffsysteme in Betracht zieht, in denen die Substituenten nicht correspondirende Stellen im Raum einnehmen. Auch diese Vorstellungen ergeben, wie gezeigt, die Möglichkeit von drei stereochemisch isomeren Benzildioximen und führen gleichzeitig zur Annahme von Configurationen, welche dem chemischen Verhalten der drei Körper in befriedigender Weise entsprechen.

Durch diese abweichende Anschauung wird der Werth der Theorie

von *V. Meyer* und *E. Riecke* in keiner Weise beeinträchtigt. Dieselbe erklärt vielmehr sehr gut, warum auch die weniger begünstigten jener Configurationen, nachdem sie einmal zu Stande gekommen sind, nicht sofort durch Drehung des Systems in die bevorzugte übergehen, sondern dauernd bestehen können.

Ein Punkt sei noch hervorgehoben, bezüglich dessen die *Meyer-Riecke*schen Vorstellungen in ihrer jetzigen Form den thatsächlichen Verhältnissen anscheinend weniger gut Rechnung tragen als die *Wunderlich'*schen Anschauungen. Es betrifft dies den mehrfach besprochenen Fall der doppelten und dreifachen Bindung.

Nach den Vorstellungen der genannten Forscher ist der Durchmesser der Aetherhülle ein Vielfaches von dem Durchmesser des Atoms; die Dipole, deren Mittelpunkte auf der Oberfläche der Hülle liegen, sind mithin verhältnißmäßig weit von der Masse des Atoms entfernt. Es können daher, grade wie bei der einfachen Bindung zweier Kohlenstoffatome ein Paar, so bei der doppelten zwei, und bei der dreifachen Bindung drei Paare von Dipolen sich unmittelbar neben einander legen, indem dabei die Aetherhüllen der beiden Atome sich gegenseitig durchdringen. Es erscheint mithin nach dieser Vorstellung die doppelte Bindung gleich zwei einfachen, die dreifache gleich drei einfachen, was bekanntlich den Thatsachen nicht entspricht.

Allerdings sind bei der doppelten und dreifachen Bindung die Dipole aus ihrer normalen Lage abgelenkt (vgl. die Figur), doch erscheint es fraglich, ob man daraus eine Schwächung der Bindung herleiten kann, da andernfalls auch die von *V. Meyer* und *Riecke* angenommene zweite Art der einfachen Bindung bedeutend schwächer sein müßte als die normale.

Diese Schwierigkeit ließe sich durch die Annahme beseitigen, daß der Durchmesser der Aetherhülle nur um ein Geringes größer ist als der Durchmesser des Atoms. Die Dipole würden alsdann in großer Nähe von der Oberfläche des Atoms liegen, und im Falle der doppelten und dreifachen Bindung könnten sich die Dipole verschiedener Atome nicht mehr unmittelbar neben einander legen, sondern müßten aus gewissen Entfernungen auf einander wirken. Es würde dies eine Verschmelzung der *Wunderlich'*schen und *Meyer-Riecke'*schen Anschauungen sein, indem

man sich anstatt der vier Bindestellen des kugelförmigen Kohlenstoffatoms vier „Dipole“ vorzustellen hat[1]). —

Die an den Benziloximen gemachten Beobachtungen regen lebhaft zu weiteren Forschungen in der gleichen Richtung an. Vor allen Dingen sind weitere abnorme Isomeriefälle ähnlicher Art aufzusuchen, und zwar möglichst bei Substanzen, welche keinen Stickstoff enthalten, um den Nachweis zu liefern, daß die beschriebenen Erscheinungen nicht etwa ausschließlich den Oximen eigenthümlich, sondern allgemeiner Natur sind. Es ist dies um so nothwendiger, als gerade an Hydroxylaminderivaten schon früher, zumal von *Lossen*, höchst eigenthümliche Isomerien aufgefunden worden sind. Angesichts dieser Thatsachen bleibt somit immer noch der Einwand übrig, daß auch die Isomerie der Benziloxime nicht auf die verschiedene räumliche Lagerung der Atome, sondern in irgend einer Weise auf die eigenartige Natur des Stickstoffs zurückzuführen sei.

Es fehlt indessen nicht an Anzeichen, daß in der That analoge Fälle auch bei stickstofffreien Körpern vorkommen.

In erster Linie sind es gleichfalls Derivate des Benzils, welche in dieser Beziehung Interesse beanspruchen.

Græbe und *Juillard*[2]) fanden nämlich, daß die Benzilorthocarbonsäure in zwei Modificationen existirt, welche sich durch ihre Farbe

---

[1]) Hr. Prof. *V. Meyer,* mit dem ich Gelegenheit hatte über diese Fragen zu sprechen, theilte mir freundlichst mit, daß er, bei aller Anerkennung der *Wunderlich*'schen Theorien im Allgemeinen, sich den mehrfach besprochenen Anschauungen über die Stärkeverhältnisse zwischen einfacher, doppelter und dreifacher Bindung nicht unbedingt anzuschließen vermöge. Hr. Prof. *V. Meyer* ist der Ansicht, daß z. B. die Spaltung der Oelsäuren bei der Oxydation nicht deshalb an der Stelle der doppelten Bindung erfolge, weil dieselbe schwächer sei als eine einfache, sondern weil die doppelte Bindung die Möglichkeit gewähre, daß sich an dieser Stelle Hydroxylgruppen anlagern, und diese Anhäufung negativer Gruppen bewirke, daß das Molecül gerade an dieser Stelle gespaltet werde. Die Spaltbarkeit wird nach dieser Auffassung also nicht direct, sondern nur indirect durch die Anwesenheit der doppelten Bindung verursacht. Auch die Meinung, daß die dreifache Bindung eine besonders lockere Art der Verkettung darstelle, hält Hr. Prof. *V. Meyer* nicht für unanfechtbar, wie schon die Thatsache zeige, daß sich im elektrischen Flammenbogen grade Acetylen bilde. Die auffallende Neigung zur Explosion, welche die Polyacetylenverbindungen besitzen, könne auch auf anderen Ursachen beruhen, als auf der vermeinten Schwäche der dreifachen Bindung.

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 21, 2003.

unterscheiden, und von denen die eine in die andere umgewandelt werden kann.

Dieselben Forscher[1]) entdeckten, daß ähnliche Erscheinungen bei der Benzilorthodicarbonsäure auftreten. Die Säure selbst ist zwar bis jetzt nur in einer Form bekannt, doch bildet dieselbe zwei isomere Dimethylester, welche gleichfalls einen Farbenunterschied zeigen; auch läßt sich der eine Ester zum Theil in den anderen überführen.

Es liegt nahe, diese Isomerien in derselben Weise zu deuten, wie die der Benziloxime, doch können erst weitere Untersuchungen, welche *Græbe* in Aussicht gestellt hat, über die Berechtigung dieser Annahme entscheiden.

In anderer Weise ist allem Anscheine nach die Isomerie der beiden Säuren zu erklären, welche *Hell*[2]) vor einer Reihe von Jahren durch die Einwirkung von molecularem Silber auf α-Bromisobuttersäureester und Verseifung des Reactionsproductes gewann. Ihrer Entstehungsweise nach müßten beide Säuren, die Constitution der Tetramethylbernsteinsäure,

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!>\! \underset{\substack{|\\ COOH}}{C} - \underset{\substack{|\\ COOH}}{C} \!<\!\! \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array},$$

besitzen, für welche weder nach der Structurlehre, noch nach der *van 't Hoff-Le Bel*'schen Theorie isomere Modificationen möglich erscheinen. Aber auch die Annahme, daß hier eine Isomerie nach Art der Benziloxime vorliege, erscheint nicht gerade wahrscheinlich, denn da die Substituenten, Methyl und Carboxyl, einen sehr verschiedenen chemischen Charakter besitzen, so werden voraussichtlich starke, richtende Affinitätskräfte im Molecül auftreten, welche das dauernde Bestehen einer weniger begünstigten Configuration unmöglich machen.

Untersuchungen, welche noch im Gange sind, haben in der That mit großer Wahrscheinlichkeit ergeben, daß die beiden Säuren structurverschieden sind, indem nur die eine Tetramethylbernsteinsäure, die andere aber eine Säure mit längerer Kohlenstoffkette ist.

Des Weiteren sind auch über einige Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen auffallende Thatsachen mitgetheilt worden, die ein näheres Studium wünschenswerth erscheinen lassen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 242, 248.

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 10, 2229.

Der *van 't Hoff-Le Bel*'schen Theorie zufolge sind zwei active und zwei inactive Weinsäuren — die Traubensäure möge gleichfalls als eine inactive Weinsäure bezeichnet werden — denkbar; es liegen jedoch Beobachtungen vor, welche das Bestehen einer fünften Weinsäure, der Metaweinsäure, anzudeuten scheinen[1]).

Bezüglich der Stilbenchloride sind eine Reihe von Angaben gemacht[2]), welche es möglich erscheinen lassen, daß neben den beiden bekannten Stilbenchloriden eine oder auch zwei weitere Modificationen existiren. Die Theorie läßt allerdings auch vom Stilbenchlorid vier verschiedene Isomere erwarten, doch müßten dann zwei derselben optisch activ sein, während dies bei keinem der erhaltenen Chloride der Fall zu sein scheint. Bestätigt sich das Vorhandensein von drei oder vier isomeren Stilbenchloriden, und ist keins derselben optisch activ, so lassen sich auch diese Isomeriefälle nicht ohne eine Erweiterung der *Le Bel-van 't Hoff*'schen Theorie erklären.

Aehnliche Angaben deuten auf die Existenz eines dritten Hydrobenzoïns hin[3]); auch hier würde, falls das Bestehen und die Structurgleichheit dieser Verbindung sicher erwiesen wird, in erster Linie zu untersuchen sein, ob eins der drei Isomeren optisches Drehungsvermögen besitzt, um zu entscheiden, ob eine normale Isomerie nach Art der Weinsäuren vorliegt oder nicht.

Bei weiteren Erwägungen über diesen Gegenstand drängt sich jedoch eine allgemeinere Frage auf. Es giebt eine verhältnißmäßig sehr bedeutende Anzahl von paarweise isomeren, inactiven Substanzen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, welche sich alle nach der herrschenden Ansicht zu einander verhalten sollen wie die Traubensäure zur inactiven Weinsäure. Dahin gehören die verschiedenen symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren, die Dibenzyldicarbonsäuren, die beiden symmetrischen Dibrombernsteinsäuren, die Bromadditionsproducte der höheren Homologen der Akrylsäure, die Hydrobenzoïne und eine Reihe weiterer symmetrischer, disubstituirter Glykole, die Stilbenchloride und -bromide und andere mehr.

---

1) *Laurent, Gerhardt,* Jahresb. 1847/48, 508; *Erdmann,* Ann. Chem. Pharm. 21, 9. Vgl. auch *Bischoff,* Ber. d. D. chem. Ges. 21, 2109.

2) Vgl. besonders *Zincke,* Ann. Chem. Pharm. 198, 129 und *Onufrowicz,* Ber. d. D. chem. Ges. 17, 835.

3) *M. Wallach,* Ann. Chem. Pharm. 226. 80.

Ist nun jene Auffassung in ihrer Allgemeinheit richtig?

Eine wesentliche Stütze liegt für dieselbe in der von *Zincke*[1]) erkannten Thatsache, daß bei den Glykolen von der Formel X CH(OH) — CH(OH)Y allgemein dergleichen unerklärliche Isomeriefälle stattfinden, während dieselben bei den Glykolen von der Form XCH(OH) — CH_2(OH) fehlen. Diese Gesetzmäßigkeit findet durch die *van 't Hoff*'sche Theorie ihre befriedigende Erklärung, denn erstere Substanzen besitzen zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, können also zwei inactive Modificationen bilden, während letzere nur ein solches Kohlenstoffatom enthalten, mithin nur in einer inactiven Form auftreten können.

Von besonderem Interesse würde eine nähere Untersuchung der Methylphenyläthylenglykole, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ sein. Da die beiden Kohlenstoffsysteme nicht gleich sind, so ist die Inactivität durch innere Compensation ausgeschlossen, wohl aber sind zwei verschiedene „Traubensäure-Modificationen" möglich. Beide Glykole sollten also nach der *Le Bel-van 't Hoff*'schen Theorie spaltbar sein, wobei verschieden stark drehende Isomeren gewonnen werden müßten.

Ganz allgemein würde der Beweis für die Richtigkeit der Erklärung, welche *van 't Hoff* von den oben genannten Isomeriefällen gegeben hat, erbracht sein, wenn es gelungen wäre, von jedem dieser isomeren Paare das eine Glied in zwei optisch active Componenten zu zerlegen. Dies ist bis jetzt erst in einem einzigen Falle ernstlich versucht worden, jedoch ohne Erfolg. *Bischoff* und *Walden*[2]) haben sich nämlich bemüht, eine der beiden symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren zu zerlegen, doch sind diese Versuche bis jetzt vergeblich gewesen.

Werden hierdurch schon Zweifel an der Allgemeingültigkeit der *van 't Hoff*'schen Erklärung erweckt, so verstärken sich dieselben noch erheblich, wenn man überlegt, wie wenig wahrscheinlich bei manchen Substanzen die Annahme einer Polymerie ist, und wie gewichtige Bedenken dagegen sprechen. Die *van 't Hoff*'sche Erklärungsweise bezog sich ursprünglich nur auf einige wenige Fälle, sie wurde aber allmählich stillschweigend auf alle oben angeführten Paare von Verbindungen ausgedehnt.

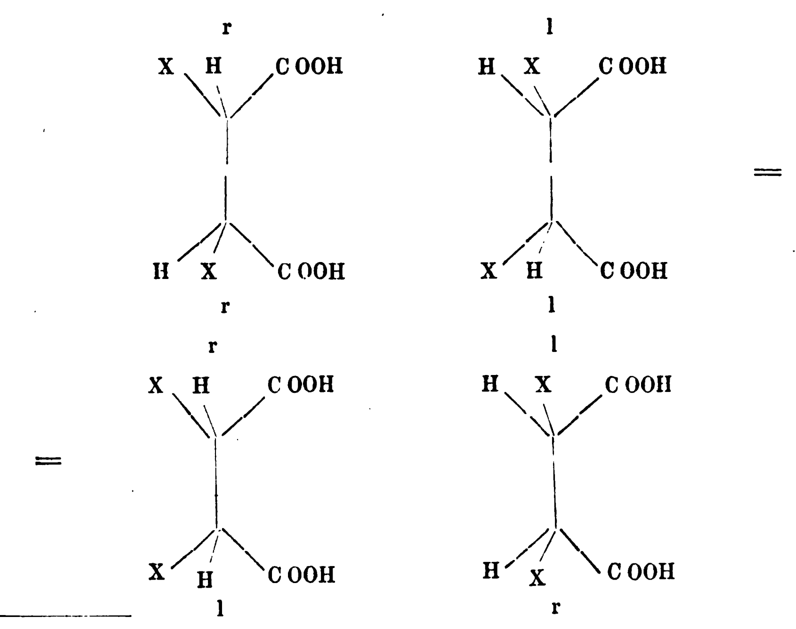
Es geschah dies, weil diese Hypothese bis vor Kurzem die einzige Möglichkeit bot, jene räthselhaften Isomeriefälle zu erklären. Nachdem

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 17, 708.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 22, 1819.

man indessen inzwischen die eigenthümliche Isomerie der Benziloxime näher kennen gelernt hat, liegt der Gedanke nahe, daß in einzelnen, vielleicht auch zahlreichen Fällen obiger Art ganz analoge Verhältnisse obwalten. Nach dieser Anschauung würden die Glieder eines derartigen Paares isomerer Verbindungen nicht polymer sein, sondern beide dem Typus der inactiven Weinsäure entsprechen. Die Reihenfolge der Substituenten wäre in den Molecülen beider Verbindungen die gleiche, die räumliche Lagerung derselben zu einander dagegen verschieden.

Diese Hypothese würde für manche Reactionen der in Rede stehenden Körper eine einfachere Erklärung bieten, als dies nach der herrschenden Auffassung möglich ist. So muß man z. B. bei den verschiedenen Umwandlungen der symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren in einander bis jetzt entweder mit *Wislicenus* einen „Platzwechsel" einzelner Substituenten annehmen, oder aber sich nach *Bischoff*'s[1]) Vorschlag vorstellen, daß die Bindung der centralen Kohlenstoffatome in der Hitze zeitweilig aufgehoben wird, und darauf die Einzelsysteme zu isomeren Configurationen zusammentreten.

Bischoff veranschaulicht diesen Vorgang durch folgende Formelbilder:



¹) Ber. d. D. chem. Ges. 21, 2107.

Diesen Annahmen gegenüber hat man nach der oben angedeuteten Hypothese nicht nöthig, bei dieser und ähnlichen Reactionen irgendwelche Atomumlagerung vorauszusetzen; die Umwandlung kommt vielmehr dadurch zu Stande, daß die eine Configuration des Molecüls durch einfache Drehung der Kohlenstoffsysteme gegen einander in die isomere übergeht.

Diese Erklärung kann freilich zur Zeit nur mit Vorbehalt gegeben werden, ihre Zulässigkeit wird sich jedoch voraussichtlich in nicht zu ferner Zeit mit größerer Sicherheit discutiren lassen, da zumal durch die erfolgreichen Arbeiten von *Bischoff* und *Zelinsky* immer weiteres thatsächliches Material herbeigeschafft wird.

Was von diesem besonderen Falle gilt, kann von den gesammten im Vorstehenden dargelegten Anschauungen gesagt werden. Es war eine kühne Hypothese von *Victor Meyer*, die Möglichkeit stereochemischer Isomerien auch bei solchen Verbindungen vorauszusetzen, welche keine doppelte Kohlenstoffbindung und kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Ob diese Erweiterung der *Le Bel-van 't Hoff*'schen Theorie, sowie die im Anschluß an dieselbe entwickelten Speculationen über die räumliche Lagerung der Atome sich als berechtigt und fruchtbar erweisen werden, muß der Entscheidung weiterer Forschungen anheim gegeben werden. Zahlreiche Probleme bieten sich dar, deren experimentelle Bearbeitung eine Lösung dieser Frage verheißt. Mag dieselbe in dem einen oder in dem anderen Sinne ausfallen, jedenfalls hat die Forschung auf diesem Gebiete der Chemie durch die Aufstellung der *V. Meyer*'schen Hypothese eine bedeutsame und dankenswerthe Anregung und Förderung erfahren, welche der Weiterentwicklung der Configurationslehre zu Gute kommen wird[1]).

[1]) Da die vorliegende Schrift bereits im Herbst des Jahres 1889 niedergeschrieben und Anfang December bei der philosophischen Facultät der Universität Heidelberg eingereicht worden ist, so konnten die jüngst veröffentlichten, interessanten stereochemischen Speculationen von *Hantszch* und *Werner* (Ber. d. D. chem. Ges. 23, 11.) leider noch nicht berücksichtigt werden. Bemerkt sei an dieser Stelle nur, daß sich gegen die genannte Theorie, ohne deren Vorzüge zu verkennen, eine Reihe erheblicher Bedenken geltend machen lassen, z. Th. ähnlicher Natur wie gegen die *Baeyer*'sche Spannungstheorie; erst weitere, systematische Forschungen werden über den Werth und Nutzen jener Ideen entscheiden können.



C. F. Winter'sche Buchdruckerei.

